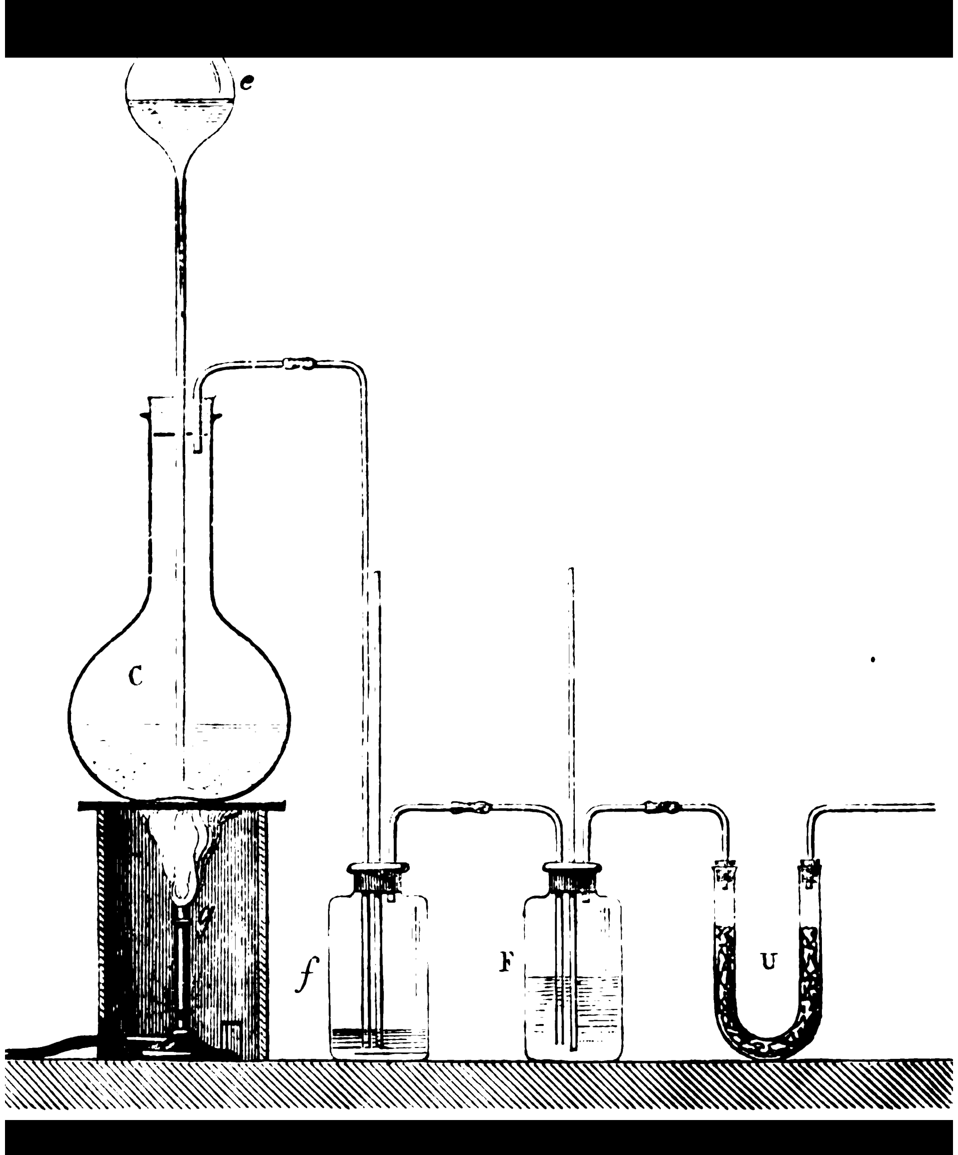
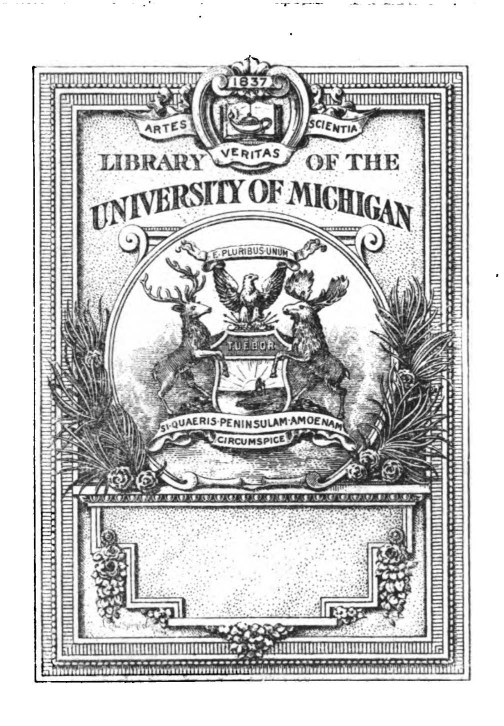
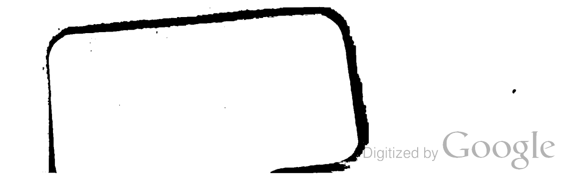


Annales de chimie et de physique

Joseph Louis Gay-Lussac, François Arago, Michel Eugène Chevreul, Marcellin Berthelot, Éleuthère ...


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1877.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME X.

PARIS,

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Place de l'École-de-Médecine, 17.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Augustins, 55.

1877

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR L'OBSERVATION DE LA PARTIE INFRA-ROUGE DU SPECTRE SOLAIRE,

AU MOYEN DES EFFETS DE PHOSPHORESCENCE;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences, dans la séance du 24 juillet 1876.

J'ai déjà montré [1] comment des rayons de la partie infra-rouge du spectre, qui n'ont aucune action sur la rétine, peuvent agir sur les matières phosphorescentes pour détruire l'excitation produite sur elles par les rayons bleus ou violets, et permettent d'étudier le spectre, dans cette région, autrement que par les effets calorifiques qui s'y produisent; il suffit, en effet, de fixer avec un peu de gomme sur une surface, carton ou verre, une substance très-phosphorescente, comme un sulfure alcalino-terreux impressionnable, pour manifester, après l'impression préalable de la surface à la lumière diffuse, l'extinction que la partie infra-rouge du spectre peut produire en agissant pendant quelques instants. Quand on opère avec un spectre

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 344. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, p. 302; 1873. — EDM. BECQUEREL, *la Lumière, ses causes et ses effets*, t. I, p. 141.

convenablement épuré et étalé, on reconnaît que cette extinction fait apparaître des parties inégalement actives, c'est-à-dire des espaces correspondant à des bandes ou raies noires du spectre solaire; mais cette observation est difficile, même en élevant la température de la surface après l'action du spectre, et l'on n'a que des indications assez vagues sur les positions des bandes les plus fortes. Cependant, avec la plupart des substances impressionnables, on a les mêmes effets avec une même image prismatique, si le temps d'exposition à la lumière est suffisant.

J'ai pu rendre visible d'une manière continue une partie de cette région infra-rouge qui a échappé jusqu'ici à toute observation oculaire immédiate, en opérant comme il suit : Dans le volet de la chambre noire, au moyen de deux fentes verticales faites au volet à côté l'une de l'autre, on fait pénétrer, à l'aide d'un héliostat, deux faisceaux de rayons solaires parallèles; l'un des faisceaux, le premier, donne, au moyen d'un prisme à arêtes verticales et d'une lentille, l'image spectrale que l'on veut étudier : je me suis servi de préférence d'un prisme en sulfure de carbone d'un angle de 60 degrés. Ce premier spectre tombe sur la surface enduite de matière phosphorescente.

Le second faisceau est reçu sur un prisme en flint blanc, dont l'arête est également verticale et qui est placé près du premier, les bases de ces deux prismes étant sur un même plan horizontal; on peut faire varier la position de ce prisme de façon à superposer la partie ultraviolette du spectre qu'il donne sur la partie infra-rouge du premier spectre, et à promener les diverses parties très-réfrangibles de cette seconde image prismatique sur la partie infra-rouge de la première image. On n'interpose pas de lentille sur la route du second faisceau lumineux, et l'on donne à la seconde ouverture du volet une largeur assez grande, afin d'éviter la production des raies ou

bandes de l'ultra-violet qui pourraient gêner l'observation que l'on doit faire; le premier spectre doit seul donner les lignes et bandes obscures; on peut même, en avant de la fente qui donne passage au second faisceau lumineux, placer un verre coloré en bleu par le cobalt qui élimine la partie rouge, jaune et verte, c'est-à-dire la plus lumineuse du second spectre, et rend plus facile l'observation du phénomène à étudier.

Si l'on projette ce système de deux spectres à régions extrêmes superposées sur une surface phosphorescente préparée comme il va être dit ci-après, on observe l'effet suivant : Dans la partie infra-rouge du spectre à bandes, la matière impressionnable, excitée par l'ultra-violet du deuxième spectre, a sa phosphorescence détruite, mais inégalement, et sur une certaine étendue correspondant à la partie infra-rouge, on a l'apparence de parties inégalement éclairées. Cet effet très-curieux, qui rend visible d'une manière continue une certaine portion de la partie infra-rouge, ne se produit pas dans toutes les circonstances et avec tous les corps impressionnables; en voici le motif : d'abord, cette extinction des corps phosphorescents, dont je me suis souvent occupé, exige, ainsi que je l'ai fait voir, un certain temps pour se produire : il faut que la matière phosphorescente commence à devenir lumineuse, puis s'éteigne, et qu'il s'établisse une sorte d'équilibre la laissant, par places, dans un certain état d'obscurité. Cet effet indique qu'il y a à régler une question d'intensité entre les parties inversement actives des spectres, ce que l'on fait en déplaçant le deuxième spectre et en faisant varier la largeur de la seconde fente du volet. D'un autre côté, tous les corps phosphorescents ne peuvent manifester immédiatement cet effet. Si la substance ne conserve que pendant peu de temps l'impression lumineuse, on ne peut rien observer : tel est le cas du spath-fluor, de la chaux carbonatée, des composés d'uranium, des platino-cyanures et de

certaines substances organiques; si la matière conserve pendant très-longtemps une assez grande intensité lumineuse, c'est-à-dire a une très-grande capacité pour la lumière (1), alors la partie infra-rouge du premier spectre n'arrive pas à rendre suffisamment obscure par places la région éclairée par l'ultra-violet du second spectre, et cette région reste toujours sensiblement illuminée de la même manière. Tel est le cas des sulfures de calcium, de baryum et de strontium plus ou moins phosphorescents; ces composés peuvent bien manifester des effets, mais autrement, et ainsi qu'on l'a dit plus haut, l'action des rayons différemment réfrangibles étant rendue successive et non simultanée.

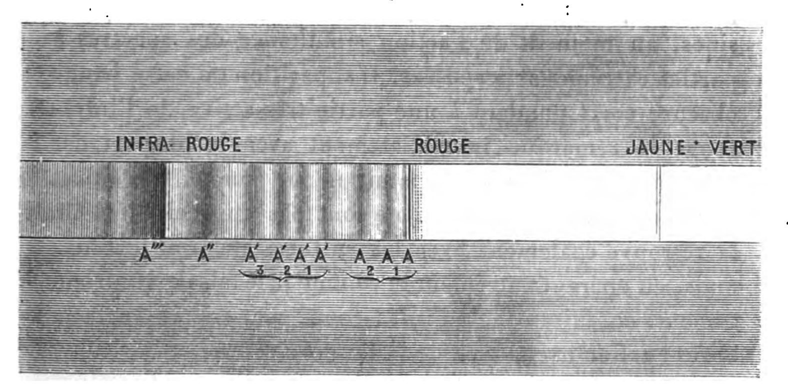
Mais il y a un composé phosphorescent qui se trouve dans des conditions très-favorables pour permettre l'observation des phénomènes dont il s'agit : c'est la blende hexagonale obtenue phosphorescente, il y a plusieurs années par M. Sidot, substance qui est vivement lumineuse, mais qui présente un décroissant d'effets plus rapide que les sulfures alcalino-terreux, mais moins que la chaux carbonatée; je dois même ajouter que les différents échantillons que j'ai essayés ne sont pas également propres à bien manifester les bandes de l'infra-rouge; celui qui m'a le mieux réussi était un échantillon moyennement lumineux, mais dont l'extinction de phosphorescence était plus rapide que celle d'autres préparations qui étaient plus vivement phosphorescentes.

Voici ce que j'ai pu observer au moyen de cet échantillon : la partie active de l'infra-rouge comprend au delà de A un espace un peu plus étendu que celui compris entre la ligne A et la ligne D, et au delà duquel les effets ne peuvent plus être observés avec un prisme en sulfure de carbone et une lentille en crown. On a après A deux bandes ou

(1) Edm. Becquerel, *la Lumière*, etc., t. I, p. 273.

lignes qui paraissent aussi fortes que A et que j'ai appelées A_1 et A_2; ensuite on arrive à un groupe de quatre bandes ou lignes que je distingue sous la dénomination de *groupe* A′ (A′, A'_1, A'_2, A'_3), dont les trois premières sont à peu près équidistantes, et la quatrième, la moins réfrangible, plus éloignée; au delà, en A″, doit se trouver une large bande assez diffuse, et en A‴, près de la limite où l'observation

Fig. 1.



est possible, se trouve une large bande à bords définis, surtout du côté le plus réfrangible. Cette bande A‴ se trouve à peu près à la même distance de A que celle qui sépare A de D et paraît être la même que celle observée par MM. Fizeau et Foucault, en 1847, au moyen des effets calorifiques produits sur des thermomètres à très-petite capacité. Au delà de A‴ il y a apparence d'une ou deux autres bandes quand le spectre est très-intense, mais qui sont très-difficiles à distinguer.

Il faut remarquer que l'expérience donne des effets lumineux contraires à ceux que je décris, car les parties qui correspondent à des raies ou bandes d'absorption, étant éclairées par les rayons ultra-violets du second spectre, sont des parties lumineuses pendant l'observation, tandis que, là où il n'y a pas d'absorption, l'action de ces rayons étant

détruite, il y a obscurité; on a donc une image négative de la disposition des bandes d'absorption, qu'il faut restituer dans son véritable sens pour l'interpréter comme je l'ai fait ci-dessus et comme cela est représenté dans la figure.

Un des effets les plus caractéristiques de ces observations est la vivacité de la partie active de l'infra-rouge comprise entre A'' et A''', et qui est plus grande qu'avant et après les limites. Cet effet se traduit, d'après ce qui vient d'être dit, par un espace relativement plus obscur que les parties voisines, au moment de l'action simultanée des spectres à parties extrêmes superposées. L'apparition de cette bande obscure correspondant à une partie très-active de l'infra-rouge se remarque immédiatement avec la plupart des substances étudiées et apparaît même quand les autres maxima et minima d'action ne sont pas appréciables. On la retrouve également avec les sulfures alcalino-terreux; mais, en opérant autrement et comme je le faisais antérieurement, en faisant agir l'infra-rouge seul sur la surface, après l'action excitatrice de la lumière diffuse.

J'ai fait usage d'un prisme et d'une lentille en sel gemme, ainsi que d'un prisme et d'une lentille en spath-fluor et j'ai observé cette même partie très-active A''A'''; mais, la pureté de ces substances étant moindre que celle du verre et du sulfure de carbone, je n'ai pu reconnaître les autres maxima et minima d'action. L'apparition de cette même bande active montre que le phénomène ne dépend pas de la nature de la matière impressionnable ni de celle du prisme, mais bien de la constitution de l'agent lumineux. Avec ces différents prismes, les limites de l'espace actif ont paru être les mêmes. Une remarque assez curieuse, c'est que la lumière Drummond, étudiée de la même manière, a présenté une partie très-active dans l'infra-rouge, correspondant, autant que j'ai pu en juger, à cette région A''A''', et cela comme en opérant avec la lumière solaire.

Le bord le plus réfrangible de la bande obscure A''' est

assez bien limité pour permettre d'en déduire approximativement sa position angulaire par rapport à celle des raies du spectre lumineux B, D et F et, par conséquent, l'indice de réfraction correspondant. Quant aux autres lignes, sauf celles qui sont près de A, même dans des spectres très-étalés, elles ont des bords assez mal définis.

L'évaluation de la longueur d'onde des rayons de cette région est assez délicate à faire; les spectres des réseaux n'ayant pas offert une intensité assez grande, je me suis servi de la position des bandes d'interférence obtenues en faisant réfléchir le faisceau solaire, avant son passage au travers de l'ouverture rectiligne du volet, sur un appareil donnant les anneaux colorés des lames minces d'air, et par un procédé analogue à celui de MM. Fizeau et Foucault. Quand la lumière est très-vive et le spectre peu étalé, on a une série de bandes de G à A‴ qui, pour être observées, peuvent être au nombre de 10 ou 12, et dont les positions sont alors faciles à fixer. En admettant que dans la partie infra-rouge elles se continuent d'après la même loi que dans la partie lumineuse, là où les longueurs d'onde sont connues, on a eu, d'après plusieurs expériences et avec un prisme en sulfure de carbone :

Parties du spectre.			Indice de réfraction.	Longueur d'onde en millioniémes de millimètre.	
Infra-rouge	A‴	bord le moins réfrangible..	»	1310	
		milieu.......	»	1265?	
		bord le plus réfrangible (¹)	1,5877	1220	
	A′..............		1,5992	840	
Spectre lumineux	A..............		1,6051	761,5	longueurs d'onde supposées connues.
	B..............		1,6114	687,3	
	D..............		1,6240	589,2	

(¹) Ou bord le moins réfrangible de la partie active très-caractéristique A″ A‴.

La bande A''', d'après cela, serait comprise entre les longueurs d'onde 1200 et 1300.

Si l'on calcule les longueurs d'onde de A' et de A''', d'après la formule de Cauchy, dans laquelle l'indice n est donné par une expression de la forme $a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}$, λ étant la longueur d'onde et a, b, c des constantes déduites des observations correspondant à A, B et D, on arrive à des nombres plus élevés que les valeurs précédentes. Du reste, ces déterminations expérimentales ne sont qu'approximatives et sont à reprendre; je n'ai donné ici que les premières observations faites au moyen de cette méthode.

On voit donc que l'on peut suivre, par vision directe, quelques-uns des effets produits dans la région infra-rouge du spectre. On ne peut observer ainsi que quelques bandes d'absorption un peu larges qui se trouvent dans cette région, et encore est-il nécessaire d'avoir une très-grande intensité lumineuse pour cela. Il est probable que beaucoup de bandes et de lignes plus étroites échappent à ce moyen d'observation; car les bords des images ne sont pas bien arrêtés, sauf ceux de la partie A'' A''', et cet effet doit être attribué à une illumination latérale par diffusion, laquelle peut impressionner les parties voisines des points directement influencés par les rayons du spectre.

D'un autre côté, les observations ne s'étendent guère beaucoup au delà de A''' et ne comprennent pas toute l'étendue de l'espace où les phénomènes calorifiques peuvent être observés; cela peut dépendre des limites entre lesquelles les effets de phosphorescence sont appréciables et qui peuvent ne pas être les mêmes que celles du spectre calorifique. Néanmoins, ce nouveau mode d'observation permet de faire quelques remarques intéressantes : ainsi, par exemple, le verre et plusieurs corps solides ne font subir que peu de changements à l'image que l'on observe; mais un écran d'eau distillée, qui ne change que peu l'action de

la partie AA′, diminue beaucoup l'intensité de la région très-active qui touche à A‴.

J'ai essayé de former un oculaire de spectroscope qui permît d'observer la région infra-rouge de l'image spectrale, comme on peut le faire pour la partie ultra-violette au moyen du sulfate de quinine; mais la grande intensité nécessaire à l'absbervation des effets dont il s'agit et le peu de netteté des bords des bandes d'absorption ne m'ont donné jusqu'ici aucun résultat bien satisfaisant : c'est une question que j'étudie actuellement.

RECHERCHES SUR LES SULFINES;

Par M. Aug. CAHOURS.

Les sulfures des radicaux alcooliques, en se soudant aux iodures correspondants, molécule à molécule, donnent naissance à des composés très-nettement définis qui présentent les caractères des iodures métalliques, faisant comme eux la double décomposition et pouvant, par suite, engendrer les combinaisons les plus variées. Ces produits, dont le nombre, ainsi qu'on le prévoit, doit être considérable, sont connus sous le nom de *sulfines*.

Je me propose de faire connaître plus particulièrement dans ce travail les sulfines méthylique et éthylique, les seules que j'aie étudiées avec soin. Ce que j'en dirai s'appliquera tout naturellement aux composés analogues.

SULFINE MÉTHYLIQUE.

Le sulfure de méthyle

$$S^2(C^2H^3)^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

étant un composé incomplet, devait tendre à s'assimiler un

certain nombre d'atomes de substances élémentaires ou de groupements plus ou moins complexes pour engendrer des composés se rapprochant le plus possible de l'état de saturation; c'est ainsi que ce corps, en fixant 2 molécules de brome, donne naissance au composé

$$S^2(C^2H^3)^2Br^2,$$

qui se présente sous la forme de belles tables jaunâtres. Ce dernier, échangeant son brome contre une quantité d'oxygène équivalente, engendre à son tour la combinaison oxygénée correspondante

$$S^2(C^2H^3)^2O^2,$$

résultat qu'on peut obtenir facilement en faisant agir sur le composé bromé de l'oxyde d'argent humecté d'eau.

Le chlore se comporte, à l'égard du sulfure de méthyle, à la manière du brome; mais il est difficile, dans ce cas, d'obtenir une combinaison bien définie.

L'acide iodhydrique sec est absorbé à froid par le sulfure de méthyle, avec lequel il forme une combinaison cristallisée. Cette dernière est peu stable : l'eau la détruit immédiatement; elle se dissocie pareillement sous l'influence de la chaleur. Chauffée en vase clos, elle se dédouble très-nettement en mercaptan méthylique et en iodure de triméthylsulfine, ainsi que l'exprime l'équation

$$\underbrace{2[S^2(C^2H^3)^2]}_{\text{Sulfure de méthyle.}} + IH = \underbrace{S^2H(C^2H^3)}_{\text{Mercaptan méthylique.}} + \underbrace{S^2(C^2H^3)^3I.}_{\text{Iodure de triméthylsulfine.}}$$

L'acide bromhydrique se comporte, à l'égard du sulfure de méthyle, de la même manière que l'acide iodhydrique. La combinaison formée se décompose, comme la précédente, sous l'influence de la chaleur, laissant pour résidu du bromure de triméthylsulfine.

Les iodures et bromures des radicaux alcooliques correspondant aux iodure et bromure d'hydrogène se com-

portent à la manière de ces derniers à l'égard du sulfure de méthyle : ils s'y soudent et donnent naissance à des composés définis très-stables qui présentent tous les caractères des iodures et bromures alcalins, échangeant leur iode ou leur brome contre de l'oxygène et donnant naissance à des oxydes entièrement comparables aux alcalis.

Ces composés, dont le nombre, ainsi qu'on le pressent, peut être très-considérable, forment un groupe très-intéressant dont nous allons examiner quelques termes.

Iodure de triméthylsulfine.

Ce composé s'obtient avec la plus grande facilité par le simple mélange des iodure et sulfure de méthyle employés à équivalents égaux. La réaction, lente à froid, s'effectue presque instantanément à la température de 100 degrés. A cet effet, on introduit le mélange dans des vases qu'on scelle à la lampe et qu'on maintient pendant quelques minutes dans un bain d'eau bouillante. Si les matières ont été employées dans les rapports précédemment indiqués, le mélange se prend en une masse blanche cristalline qui se dissout facilement dans l'eau, d'où elle se sépare par une évaporation lente sous la forme de grands prismes qui présentent l'aspect du salpêtre.

Assez fortement soluble dans l'eau froide, soluble presque en toutes proportions dans l'eau bouillante, l'iodure de triméthylsulfine se dissout en très-petite quantité dans l'alcool, surtout à froid ; il est insoluble dans l'éther. L'analyse de cet iodure m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},624$ de matière m'ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, $0^{gr},396$ d'acide carbonique et 0,244 d'eau.

II. $0^{gr},445$ du même produit m'ont donné $0^{gr},510$ d'iodure d'argent, soit $0^{gr},2756$ d'iode.

III. $0^{gr},499$ d'un second échantillon m'ont donné $0^{gr},574$ d'iodure d'argent, soit 0,310 d'iode.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone.....	17,30	»	»	C^6..	36	17,64
Hydrogène...	4,34	»	»	H^9..	9	4,41
Soufre......	»	»	»	S^2..	32	15,70
Iode........	»	61,93	62,12	I...	127	62,25
					204	100,00

La composition du produit précédent doit donc être exprimée par la formule

$$S^2(C^2H^3)^3 I.$$

L'iodure rouge de mercure forme avec ce produit une combinaison de couleur jaune clair très-peu soluble à froid, assez soluble à chaud et se déposant de sa dissolution par un refroidissement très-lent de la liqueur sous la forme de cristaux pennés qui ressemblent aux cristaux de sel ammoniac.

On obtient la même combinaison en faisant agir en tubes scellés le mercure métallique sur une dissolution aqueuse concentrée d'iodure de triméthylsulfine.

La dissolution d'iodure de triméthylsulfine, mise en présence d'une solution d'un sel d'argent quelconque, fait la double décomposition; de l'iodure d'argent se sépare, et l'on obtient un sel correspondant de la sulfine.

L'oxyde d'argent se comporte d'une manière analogue en présence d'une dissolution de l'iodure, et donne naissance à l'oxyde correspondant, qui demeure en dissolution dans l'eau à laquelle il communique des propriétés alcalines très-prononcées.

Traité par les différents acides, il les sature complétement et donne naissance à des sels qu'on peut obtenir sous forme solide par l'évaporation.

Bromure de triméthylsulfine.

Ce composé, qu'on l'obtienne soit en saturant l'oxyde par l'acide bromhydrique, soit en faisant agir le bromure de méthyle sur le sulfure, se présente sous la forme de grands prismes incolores qui ressemblent à l'iodure. Très-soluble dans l'eau, surtout à chaud, il se dissout en faible proportion dans l'alcool; il est insoluble dans l'éther.

L'analyse de ce composé m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},516$ de matière ont donné, par la combustion, $0^{gr},437$ d'acide carbonique et $0^{gr},271$ d'eau.

II. $0^{gr},437$ du même produit ont donné $0^{gr},522$ de bromure d'argent.

D'où l'on déduit, pour la composition en centièmes :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	22,91	»	C^6..	36	22,9
Hydrogène....	5,83	»	H^9..	9	5,7
Soufre.......	»	»	S^2..	32	20,5
Brome.......	»	50,80	Br..	80	50,9
				157	100,0

La composition de ce produit, de même que celle de l'iodure, doit donc être représentée par la formule

$$S^2(C^2H^3)^3Br.$$

Chlorure de triméthysulfine.

Le chlorure de triméthylsulfine, obtenu par la saturation de l'oxyde au moyen de l'acide chlorhydrique, affecte la forme de prismes incolores isomorphes avec le bromure.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},411$ de matière m'ont donné, par la combustion, $0^{gr},480$ d'acide carbonique et $0^{gr},303$ d'eau.

II. $0^{gr},511$ du même produit m'ont donné $0^{gr},655$ de chlorure d'argent.

D'où l'on déduit, pour la composition en centièmes :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	31,84	»	C^6...	36,0	32,0
Hydrogène ...	8,18	»	H^9...	9,0	8,0
Soufre.......	»	»	S^2...	32,0	28,5
Chlore.......	»	31,7	Cl...	35,5	31,5
				112,5	100,0

Le chlorure de triméthylsulfine s'unit au bichlorure de platine, avec lequel il forme un sel peu soluble à froid, plus soluble à chaud et se déposant, par un refroidissement très-lent, d'une dissolution un peu étendue et bouillante, sous la forme d'octaèdres réguliers ou de cubo-octaèdres qui présentent l'apparence de l'alun.

L'analyse de ce sel m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},700$ de produit m'ont donné, par la combustion, $0^{gr},207$ d'eau et $0^{gr},327$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même produit ont laissé, par la calcination, $0^{gr},173$ de platine métallique.

III. $0^{gr},296$ du même produit ont donné $0^{gr},450$ de chlorure d'argent, soit $0^{gr},111$ de chlore.

D'où l'on déduit, pour la composition en centièmes :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone.....	12,74	»	»	C^6..	36,0	12,8
Hydrogène..	3,28	»	»	H^9..	9,0	3,2
Soufre......	»	»	»	S^2..	32,0	11,4
Chlore......	»	»	37,5	Cl^3..	106,5	37,8
Platine.....	»	34,6	»	Pt..	98,0	34,8
					281,5	100,0

Par suite, la formule rationnelle de ce composé est

$$S^2(C^2H^3)^3Cl, PtCl^2.$$

Le chlorure de triméthylsulfine s'unit pareillement au sesquichlorure d'or, avec lequel il forme un composé très-peu soluble dans l'eau froide; aussi se sépare-t-il sous la forme d'un abondant précipité cristallin lorsqu'on mélange des solutions un peu concentrées de ces deux corps. L'eau bouillante le dissout assez bien; il se dépose de cette dissolution, par un refroidissement lent, sous la forme de fines aiguilles d'un beau jaune.

L'analyse de ce sel m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},733$ de matière m'ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, $0^{gr},150$ d'eau et $0^{gr},228$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},444$ du même produit m'ont donné $0^{gr},615$ de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},500$ du même produit ont laissé, par la calcination, $0^{gr},2355$ d'or métallique.

D'où l'on déduit, pour la composition en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone....	8,48	»	»
Hydrogène..	2,27	»	»
Soufre......	»	»	»
Chlore......	»	34,23	»
Or.........	»	»	47,10

Résultats qui s'accordent avec la formule

$$S^2(C^2H^3)^3Cl, Au^2Cl^3.$$

En effet, on a

C^6..............	36,0	8,66
H^9..............	9,0	2,16
S^2..............	32,0	7,71
Cl^4..............	142,0	34,18
Au^2..............	196,5	47,29
	415,5	100,00

Le chlorure de triméthylsulfine se combine pareillement au bichlorure de mercure, en donnant un sel double qui se présente sous la forme de longues aiguilles blanches satinées.

Le bromure et l'iodure de méthyle s'unissant directement au sulfure de méthyle, ainsi que nous venons de le voir, en engendrant le bromure ou l'iodure de triméthylsulfine, il était probable que les bromures et iodures des radicaux alcooliques supérieurs s'y uniraient pareillement pour donner naissance à des produits analogues. Ce que le raisonnement faisait prévoir, l'expérience l'a confirmé de la manière la plus complète; seulement cette soudure s'effectue plus difficilement; elle exige, en outre, l'action de la chaleur prolongée pendant un temps souvent assez long. Les composés qui naissent de l'accouplement de ces substances sont des sulfures mixtes dont on peut représenter la constitution par la formule générale

$$S^2(C^2H^3)^2(C^{2m}H^{2m+1})\,\mathrm{Br\ ou\ I.}$$

Maintenant, que se passera-t-il lorsque nous ferons réagir sur ce sulfure de méthyle soit un bromure, soit un iodure de la forme

$$C^{2m}H^{2n-1}\,\mathrm{Br} \quad \mathrm{ou} \quad C^{2m}H^{2n-1}\,\mathrm{I?}$$

Y aura-t-il, comme précédemment, soudure des deux substances mises en présence et formation du bromure ou de l'iodure d'une sulfine représentée par la formule

$$S^2(C^{2m}H^{2m+1})^2(C^{2m}H^{2n-1})\,\mathrm{Br\ ou\ I?}$$

Ou, se produira-t-il, entre les deux substances réagissantes une double décomposition qui nous ramènera au type précédent? Que se passera-t-il, par exemple, pour bien fixer les idées, dans le contact du bromure de benzyle et du sulfure de méthyle?

Le composé

$$S^2(C^2H^3)^2(C^{14}H^7)Br$$

prendra-t-il naissance, ainsi qu'on est en droit de le supposer, ou bien se produira-t-il une double décomposition en vertu de laquelle naîtra le composé

$$S^2(C^2H^3)^3Br,$$

la formation de ce dernier étant accompagnée de celle d'un produit benzylique complémentaire? Dans le but donc de résoudre cette première question, j'ai mis en présence ces deux substances, en suivant avec soin les phénomènes qui naissent de leur action mutuelle.

Action du bromure de benzyle sur le sulfure de méthyle.

Le bromure de benzyle et le sulfure de méthyle se mêlent parfaitement à froid et forment un liquide homogène à peine coloré. Introduit-on ce mélange dans des tubes qu'on scelle ensuite à la lampe et plonge-t-on ces derniers dans un bain d'eau bouillante pendant quelques secondes, on voit immédiatement se séparer un liquide visqueux, pesant, jaunâtre, dont la proportion augmente avec la durée de la chauffe jusqu'à une certaine limite et qui finit par se prendre en une masse solide, de couleur brunâtre, au milieu de laquelle on distingue de beaux cristaux. Au bout de deux à trois heures de chauffe, la proportion de ce produit ne paraissant plus augmenter, j'ai mis fin à l'expérience. Le tube, après refroidissement, contenait deux substances distinctes, celle dont j'ai parlé précédemment, ainsi qu'une huile mobile jaunâtre qui la surnageait et qu'il était facile de séparer par décantation.

Cette dernière, soumise à la distillation, fournit une petite quantité d'un liquide bouillant entre 40 et 45 degrés, qui n'est autre que l'excès du sulfure de méthyle employé, puis la température s'élève très-rapidement, les dernières

portions passant vers 200 à 205 degrés. La matière solide, en grande partie soluble dans l'eau, fournissait un liquide d'où l'évaporation séparait de beaux prismes de bromure de triméthylsulfine.

Lorsque, dans l'expérience précédente, on n'a pas soin d'agiter fréquemment le mélange au début, afin de rassembler le liquide visqueux au fur et à mesure de sa production, il se forme parfois des bourrelets qui s'opposent au contact intime des matières mises en présence et rendent, par suite, l'action incomplète.

Pour obvier à cet inconvénient, j'ai ajouté au mélange de bromure de benzyle et de sulfure de méthyle une certaine quantité d'alcool méthylique qui, dissolvant ces substances et les diluant, devait ralentir l'action et la rendre plus complète; mais, dans ce cas, l'alcool méthylique ne joue pas le rôle d'un simple dissolvant : il prend part à la réaction, ainsi que je m'en suis assuré. Maintient-on, en effet, pendant quelques heures à 100 degrés le mélange précédent disposé dans des tubes scellés, l'action se produit d'une manière très-régulière, et, après une chauffe de quatre à six heures, le liquide renfermé dans les tubes s'est séparé en deux couches parfaitement distinctes : l'inférieure incolore, qui se prend par le refroidissement en une masse de prismes entre-croisés, la supérieure huileuse, très-mobile et de couleur jaune brunâtre. La séparation de ces deux produits s'effectue de la manière la plus nette. La matière cristallisée se dissout facilement dans l'eau, d'où elle se sépare, au moyen d'une évaporation lente, sous la forme de gros prismes qui présentent les caractères et la composition du bromure de triméthylsulfine. Sa dissolution aqueuse donne, au contact de l'oxyde d'argent, un liquide très-alcalin qui, traité successivement par l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine, fournit un sel cristallisé en octaèdres, dont la composition est identique à celle du chloroplatinate de triméthylsulfine.

La matière huileuse, de couleur brunâtre, soumise à la rectification, commence à bouillir bien au-dessous de 100 degrés, mais la température s'élève rapidement et se fixe bientôt entre 166 et 172 degrés (la majeure partie passe entre cette limite); enfin la température s'élève de nouveau d'une manière progressive, et les dernières portions distillent entre 200 et 205 degrés.

La portion recueillie entre 166 et 172 degrés étant lavée avec une dissolution de potasse, puis à l'eau pure, séchée sur du chlorure de calcium et rectifiée, constituait, après purification, un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique agréable, bouillant régulièrement entre 168 et 170 degrés, dont la densité est de 0,938 à 20 degrés.

L'analyse de cette substance démontre qu'elle n'est autre que l'oxyde double de benzyle et de méthyle; c'est ce qui ressort en effet de l'inspection des nombres suivants :

I. $0^{gr},270$ d'un premier échantillon m'ont donné $0^{gr},197$ d'eau et $0^{gr},778$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},311$ d'un second échantillon m'ont donné $0^{gr},229$ d'eau et $0^{gr},892$ d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	78,58	78,22	C^{16}...	96	78,68
Hydrogène....	8,10	8,17	H^{10}...	10	8,18
Oxygène......	»	»	O^{2}...	16	13,14
				122	100,00

J'ai, du reste, établi l'identité de cette substance avec l'oxyde double de benzyle et de méthyle en préparant ce dernier par l'action réciproque du chlorure de benzyle et du méthylate de potasse. On obtient en effet, dans ce cas, un liquide mobile très-limpide, dont l'odeur est identique à celle du produit précédent, qui bout régulièrement à 168 degrés, et dont la densité est de 0,987 à 19 degrés. La

formation du bromure de triméthylsulfine est donc accompagnée de celle de l'oxyde double de méthyle et de benzyle. Quant au produit qui distille entre 200 et 205 degrés et que je n'ai pu me procurer qu'en quantités assez faibles, il présente la composition de l'alcool benzylique, ainsi que le démontre l'analyse suivante :

0gr,301 de matière ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0gr,205 d'eau et 0gr,857 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

		Théorie.		
Carbone	77,63	C^{14}...	84	77,7
Hydrogène ...	7,55	H^{8}...	8	7,4
Oxygène.....	14,82	O^{2} ...	16	14,9
	100,00		108	100,0

Le bromure cristallisé qui s'est formé par l'action réciproque du bromure de benzyle et du sulfure de méthyle étant dissous dans l'eau, puis traité successivement par l'oxyde d'argent et l'acide chlorhydrique, m'a donné, comme je l'ai dit précédemment, un chlorure dont la solution précipitait abondamment par l'addition du chlorure de platine. Je fis bouillir ce dépôt avec une proportion d'eau insuffisante pour le dissoudre et je jetai le tout sur un filtre. La liqueur claire, de couleur jaunâtre, qui s'en écoule fournit, par un refroidissement très-lent, de petits cristaux octaédriques très-brillants, de couleur orangée, qui ne sont autres que le chloroplatinate de triméthylsulfine, ainsi que le démontrent les analyses suivantes :

I. 0gr,800 de ce sel ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0gr,243 d'eau et 0gr,372 d'acide carbonique.

II. 0gr,500 du produit précédent ont laissé, par la calcination, 0gr,173 de platine métallique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	12,68	»	C^6...	36,0	12,8
Hydrogène.	3,37	»	H^9...	9,0	3,2
Soufre....	»	»	S^2...	32,0	11,4
Chlore....	»	»	Cl^3..	106,5	37,8
Platine....	»	34,6	Pt...	98,0	34,8
				281,5	100,0

Le dépôt resté sur le filtre étant repris par l'eau bouillante jusqu'à dissolution complète, et la solution étant abandonnée, comme précédemment, à un refroidissement lent, il se déposait une masse cristalline dans laquelle on distinguait de petits octaèdres et des aiguilles. Ce mélange, étant soumis à plusieurs cristallisations, m'a fourni, d'une part, des octaèdres qui présentent très-sensiblement la composition du chloroplatinate précédent, et une quantité très-minime du sel en aiguilles qui, par la calcination, a laissé 27,1 pour 100 de platine.

En admettant que le composé précédent fût le chloroplatinate de diméthylbenzylsulfine

$$S^2 (C^2H^3)^2 (C^{14}H^7) Cl PtCl^2,$$

on devrait obtenir 27,4, nombre qui se rapproche beaucoup du précédent.

J'ai constamment reconnu la formation d'une très-petite quantité de ce composé dans l'action réciproque du bromure de benzyle et du sulfure de méthyle, dont le produit principal et presque exclusif est le bromure de triméthylsulfine, soit qu'on fasse agir ces deux substances seules, soit qu'on fasse intervenir l'alcool méthylique ; dans ce dernier cas, la formation du composé benzylique est presque insignifiante.

La réaction entre le bromure de benzyle et le sulfure

de méthyle, avec le concours de l'esprit-de-bois, peut donc s'exprimer très-simplement au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{14}H^{7}Br}_{\text{Bromure de benzyle.}} + \underbrace{S^{2}(C^{2}H^{3})^{2}}_{\text{Sulfure de méthyle.}} + \underbrace{2(C^{2}H^{3}HO^{2})}_{\text{Alcool méthylique.}} = \underbrace{S^{2}(C^{2}H^{3})^{3}Br}_{\text{Bromure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{C^{14}H^{7}C^{2}H^{3}O}_{\text{Oxyde de méthylbenzyle.}} + \underbrace{H^{2}O^{2}}_{\text{Eau.}}$$

La formation de l'alcool benzylique s'expliquerait de même facilement en supposant qu'un seul équivalent d'alcool méthylique intervienne dans la réaction.

En effet, on aurait dans ce cas :

$$\underbrace{C^{14}H^{7}Br}_{\text{Bromure de benzyle.}} + \underbrace{S^{2}(C^{2}H^{3})^{2}}_{\text{Sulfure de méthyle.}} + \underbrace{C^{2}H^{3}HO^{2}}_{\text{Alcool méthylique.}} = \underbrace{S^{2}(C^{2}H^{3})^{3}Br}_{\text{Bromure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{C^{14}H^{7}HO^{2}}_{\text{Alcool benzylique.}}$$

Action de l'iodure de méthyle sur le sulfure de benzyle.

J'ai tenté l'expérience inverse de la précédente, en vue de rechercher si, dans ce cas, on obtiendrait les mêmes produits ou bien s'il se formerait en quantités notables, soit l'iodure de diméthylbenzylsulfine ou de dibenzylméthylsulfine, composés dont j'espérais voir la formation se réaliser. A cet effet, j'ai chauffé pendant quelques heures, dans des tubes scellés, un mélange de sulfure de benzyle et d'iodure de méthyle. L'action, nulle à froid, s'accomplit rapidement à la température de 100 degrés; elle est complète au bout de sept à huit heures.

Le contenu des tubes, traité par l'eau, cède à ce liquide une proportion notable d'iodure de triméthylsulfine, d'où il se sépare sous la forme de grands prismes incolores et limpides par l'évaporation. Je l'ai transformé d'abord en chlorure, puis en chloroplatinate qui présente la composition de chloroplatinate de triméthylsulfine, ainsi que l'établissent les analyses suivantes :

I. 0gr,900 de matière ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0gr,269 d'eau et 0gr,416 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},480$ du même produit ont laissé pour résidu par la calcination $0^{gr},166$ de platine métallique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

		Calculé
Carbone	12,61	12,8
Hydrogène	3,31	3,2
Platine	34,64	34,8

Le sel de platine précédent est toujours accompagné d'une petite quantité d'un autre sel notamment moins soluble, cristallisable en aiguilles, qu'on peut séparer par des cristallisations répétées. Ce chloroplatinate, qui renferme 29,8 de carbone et qui laisse pour résidu 27,5 de platine paraît être le chloroplatinate de diméthylbenzylsulfine.

La portion du produit résultant de l'action réciproque du sulfure de benzyle et de l'iodure de méthyle que l'eau refuse de dissoudre renferme une grande quantité d'un liquide brun, pesant, doué d'une odeur très-irritante : ce dernier n'est autre que l'iodure de benzyle bouillant entre 218 et 220 degrés. Chauffé avec de l'ammoniaque, il fournit de la tribenzylamine.

La formation de la triméthylsulfine dans la réaction précédente s'explique de la manière la plus simple au moyen de l'équation

$$(C^{14}H^7)^2S^2 + 3(C^2H^3I) = S^2(C^2H^3)^3I + 2(C^{14}H^7I).$$

Celle de la diméthylbenzylsulfine s'explique tout aussi facilement au moyen de l'équation

$$(C^{14}H^7)^2S^2 + 2(C^2H^3I) = S^2(C^2H^3)^2(C^{14}H^7)I + C^{14}H^7I.$$

Les bromures et iodures des radicaux oxygénés agissent pareillement sur le sulfure de méthyle en donnant, comme précédemment, naissance à des bromure ou iodure de triméthylsulfine en vertu de phénomènes de double décomposition analogues.

Action du bromure et de l'iodure d'acétyle sur le sulfure de méthyle.

Le bromure et surtout l'iodure d'acétyle réagissent vivement sur le sulfure de méthyle. Je vais faire connaître avec quelques détails la manière dont se comporte le premier de ces deux corps.

Un mélange de sulfure de méthyle et de bromure d'acétyle à poids égaux étant introduit dans un tube qu'on scelle ensuite à la lampe, on ne voit rien se manifester à froid. Porte-t-on la température à 100 degrés, il se sépare bientôt une huile brune pesante, dont la proportion augmente progressivement jusqu'à une certaine limite et qui, par le refroidissement, se prend en une masse de prismes entre-croisés. Lorsque la proportion de cette huile ne paraît plus augmenter, on retire les tubes du bain-marie et on les abandonne à la température ordinaire.

Au bout de quelques heures, cette huile s'étant en grande partie solidifiée, on brise la pointe des tubes; on fait écouler le liquide qui la surnage et qui est assez mobile; on fait tomber les cristaux sur du papier buvard pour les débarrasser de l'huile adhérente, puis on les comprime fortement entre des doubles de papier absorbant. On achève enfin leur purification en les faisant dissoudre dans l'eau, puis abandonnant le liquide à l'évaporation. La substance, qui se sépare alors lentement dans le vide sous la forme de grands prismes, n'est autre que l'iodure de triméthylsulfine.

Traité successivement par l'oxyde d'argent, l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine, ce produit fournit un beau sel cristallisé en petits octaèdres, qui présente tous les caractères du chloroplatinate de triméthylsulfine, dont il possède exactement la composition.

Deux dosages de platine m'ont, en effet, donné 34,7 et 34,9. Le calcul fournit le nombre 34,8.

De l'eau ajoutée au liquide épais qui surnage les cristaux détermine la séparation d'une substance huileuse de moindre densité dont la couleur est d'un jaune pâle. Soumise à la distillation, cette huile commence à bouillir vers 45 à 50 degrés, tandis que les dernières portions passent au-dessus de 100 degrés. J'ai recueilli une certaine quantité d'un produit bouillant entre 62 et 68 degrés, qui présente une très-grande ressemblance avec l'éther thiacétique. Ce dernier ne serait autre que l'éther *thiacétométhylique,* dont la formation est accompagnée d'autres substances, et entre autres d'une huile plus pesante que l'eau, bouillant entre 100 et 120 degrés, que je n'ai pu recueillir en quantités suffisantes pour la purifier.

En mettant de côté ces produits accessoires, on peut représenter la réaction par l'équation

$$\underbrace{2\,[S^2\,(C^2H^3)^2]}_{\text{Sulfure de méthyle.}} + \underbrace{C^4H^3O^2Br}_{\text{Bromure d'acétyle.}} = \underbrace{S^2\,(C^2H^3)^3\,Br}_{\text{Bromure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{C^4H^3\,(C^2H^3)\,S^2O^2}_{\text{Éther thiacétométhylique.}}.$$

L'*iodure d'acétyle* agit plus vivement sur le sulfure de méthyle que le bromure. Le mélange de ces deux corps étant introduit dans un tube qu'on plonge dans un bain-marie, aussitôt après l'avoir fermé à la lampe, ne tarde pas à se remplir d'une masse de beaux cristaux qui ne sont autres que de l'iodure de triméthylsulfine, ainsi que je m'en suis assuré.

Action du bromure de cyanogène sur le sulfure de méthyle.

Lorsqu'on fait tomber des cristaux de bromure de cyanogène bien secs dans du sulfure de méthyle, une vive réaction ne tarde pas à se manifester et le liquide prend

une coloration jaune rougeâtre. L'action est tellement tumultueuse que, si l'on n'avait pas soin de refroidir le tube qui contient le mélange, une portion notable de ce dernier serait projetée au dehors.

Si, pour 12 parties en poids de sulfure de méthyle, on emploie 10 parties de bromure de cyanogène et qu'on maintienne pendant une à deux heures à 100 degrés le mélange disposé dans des tubes scellés, alors que l'action précédente s'est apaisée, celui-ci se prend en une masse solide et cristalline. Cette dernière, reprise par l'eau, cède à ce liquide une substance qui s'en sépare sous la forme de beaux prismes par une évaporation lente. Ce produit, ainsi qu'il résulte d'un examen attentif, n'est autre que le bromure de triméthylsulfine. Je l'ai transformé ultérieurement en chloroplatinate qui présente de la manière la plus complète les propriétés du chloroplatinate de triméthylsulfine.

De l'eau ajoutée à la masse contenue dans les tubes, en même temps qu'elle dissout le bromure, sépare une huile à odeur repoussante, ainsi qu'une petite quantité d'une substance solide, de couleur et d'aspect cristallins. La matière huileuse lavée à l'eau, puis séchée sur du chlorure de calcium, fut soumise à la rectification. La plus grande partie de ce liquide passa à la distillation entre 128 et 136 degrés. Par une nouvelle rectification, j'obtins finalement un liquide incolore, très-limpide, bouillant entre 130 et 133 degrés, qui présente la composition et les propriétés du *sulfocyanate de méthyle*. La réaction qui se produit entre le bromure de cyanogène et le sulfure de méthyle peut, dès lors, facilement s'établir au moyen de l'équation

$$\underbrace{2[S^2(C^2H^3)^2]}_{\text{Sulfure de méthyle.}} + \underbrace{C^2AzBr}_{\text{Bromure de cyanogène.}} = \underbrace{S^2(C^2H^3)^3Br}_{\text{Bromure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{C^2(C^2H^3)AzS^2}_{\text{Sulfocyanate de méthyle.}}.$$

Action de l'iodure de méthyle sur le sulfocyanate de méthyle.

Après avoir étudié les phénomènes qui se produisent dans l'action réciproque du sulfure de méthyle et des iodure et bromure de cyanogène, je me suis proposé de tenter la réaction inverse et de rechercher ce qui se produirait dans le contact du sulfocyanate de méthyle et de l'iodure de méthyle, et de voir si, dans cette circonstance, il ne se formerait pas encore de l'iodure de triméthylsulfine. L'expérience a pleinement confirmé cette prévision.

Lorsqu'on abandonne à lui-même dans un flacon bouché, à la température ordinaire, un mélange de 1 partie de sulfocyanate de méthyle et de 4 à 5 parties d'iodure de méthyle, le mélange brunit assez fortement et l'on constate au bout de quelques jours la formation d'un dépôt cristallin soluble dans l'eau bouillante, de laquelle il se dépose par une évaporation lente sous la forme de beaux prismes. Chauffé dans des tubes scellés à 100 degrés, le mélange précédent fournit une proportion de cristaux beaucoup plus considérable; le liquide prend en même temps une couleur brune des plus intenses, par suite de la séparation d'une assez forte proportion d'iode.

Lorsque la quantité des cristaux ne paraît plus augmenter, on laisse refroidir; puis on les sépare, au moyen du filtre, du liquide brunâtre qui les baigne. La compression entre des doubles de papier buvard et deux cristallisations donnent un produit parfaitement incolore qui se présente sous la forme de grands prismes. On peut obtenir une nouvelle quantité de ces cristaux en soumettant le liquide noirâtre à une distillation fractionnée.

Les premières portions passent vers 40 degrés : c'est de l'iodure de méthyle inaltéré; la température s'élève ensuite vers 130 degrés, où se manifeste un second point d'arrêt.

Le liquide qui distille à cette température renferme une assez forte proportion de sulfocyanate. Le thermomètre monte très-rapidement jusque au-dessus de 200 degrés sans qu'on observe à aucun moment le moindre point d'arrêt dans la température d'ébullition du liquide; il se dégage en outre, pendant toute la durée de la distillation, d'abondantes vapeurs d'iode.

Si l'on traite par une solution de potasse la portion qui distille entre 50 et 140 degrés pour la décolorer, qu'on la lave, qu'on la sèche et qu'on la rectifie, on obtient au début de l'iodure de méthyle et, vers la fin, du sulfocyanate, sans que, dans l'intervalle, à aucune époque, on puisse saisir un point d'ébullition fixe.

La partie qui distille de 140 à 210-220 degrés, débarrassée, comme précédemment, de l'iode libre qu'elle renferme, laisse un liquide brun qu'il est impossible de décolorer complétement. Soumise à la rectification, comme la précédente, elle ne présente non plus aucun point d'arrêt; vers la fin de la distillation on voit réapparaître des vapeurs d'iode. Il m'a donc été impossible de pouvoir isoler le produit complémentaire qui prend naissance en même temps que l'iodure de triméthylsulfine, que sa grande stabilité relative permet de séparer facilement. Ce dernier produit se forme dans cette réaction en proportions assez considérables.

En faisant réagir 400 grammes d'iodure de méthyle sur 100 grammes de sulfocyanate de méthyle, je me suis procuré environ 125 grammes d'iodure de triméthylsulfine parfaitement cristallisé, c'est-à-dire une proportion inférieure à la moitié de la quantité théorique. Une portion notable des substances mises en présence n'avait donc pas réagi, encore bien que la chauffe au bain-marie ait été prolongée pendant une dizaine de jours, et, en effet, en soumettant à la rectification le produit des tubes, j'ai retrouvé une quantité notable d'iodure de méthyle et de

sulfocyanate inaltérés. J'ai transformé partiellement l'iodure précédent en chloroplatinate, qui m'a présenté de la manière la plus complète la composition et les propriétés du chloroplatinate de triméthylsulfine.

La formation de l'iodure de triméthylsulfine, qui paraît assez bizarre dans les circonstances précédentes, pourrait s'expliquer au moyen des équations

$$C^2(C^2H^3)AzS^2 + 3C^2H^3I = S^2(C^2H^3)^3I + C^2(C^2H^3)AzI^2,$$

ou bien

$$C^2(C^2H^3)AzS^2 + 2C^2H^3I = S^2(C^2H^3)^3I + C^2AzI.$$

Le produit $C^2(C^2H^3)AzI^2$, qu'on suppose prendre naissance dans le premier cas, devrait se décomposer ultérieurement en iodure de méthyle et iodure de cyanogène. Or il m'a été impossible de constater la formation de la moindre trace d'iodure de cyanogène.

J'avais admis qu'en faisant agir sur les sulfures de méthyle ou d'éthyle le dibromure d'un radical diatomique, il devait se former un composé d'une atomicité supérieure résultant de l'accouplement de 2 molécules de sulfure avec 1 molécule du bromure diatomique. C'est ainsi qu'avec le sulfure de méthyle et le dibromure d'éthylène on devait obtenir

$$2[S^2(C^2H^3)^2] + C^4H^4Br^2 = S^4\begin{bmatrix}(C^2H^3)^4\\(C^4H^4)''\end{bmatrix}Br^2,$$

J'avais appuyé cette opinion sur une détermination de platine et de chlore du chloroplatinate correspondant, lequel fournit pour ces deux éléments des nombres qui s'accordent parfaitement avec la formule

$$S^4\begin{bmatrix}(C^2H^3)^4\\(C^4H^4)''\end{bmatrix}Cl^2, Pt^2Cl^4,$$

la génération du bromure précédent me paraissant s'expliquer facilement par l'intervention du ciment diatomique C^4H^4. M. Dehn ayant combattu mon opinion dans un travail publié dans les *Deutsche chemische Gesselschaft*, année 1870, et démontré que, dans ces circonstances, il se produit du bromure de triméthylsulfine dont la formation est accompagnée de celle d'un second bromure plus complexe, j'ai cru devoir reprendre mes anciennes expériences en les étendant. J'ai pleinement confirmé la production du bromure de triméthylsulfine qui est le produit presque exclusif de la réaction, et je me suis ultérieurement procuré le chloroplatinate correspondant en abondance, ainsi qu'une très-faible quantité d'un second chloroplatinate à peine soluble dans l'eau bouillante.

Le chloroplatinate de triméthylsulfine et le chloroplatinate correspondant au bromure diatomique, dont j'avais admis la formation par la soudure des éléments mis en présence, renfermant des proportions de platine et de chlore qui se confondent, il est facile de s'expliquer l'erreur dans laquelle j'étais tombé, guidé par une idée préconçue qui semblait présenter une certaine probabilité.

Je vais faire connaître les phénomènes qui se produisent dans l'action réciproque du sulfure de méthyle, de l'iodure de méthylène et de la liqueur des Hollandais bromée.

Action du diiodure de méthylène sur le sulfure de méthyle.

Le diiodure de méthylène réagit déjà même à froid sur le sulfure de méthyle ; porte-t-on à 100 degrés le mélange de ces deux substances, introduit préalablement dans des tubes scellés, la réaction s'effectue complétement en une ou deux heures, et l'on obtient finalement une matière solide, cohérente, cristalline, de couleur brunâtre, que l'eau sépare en deux parties : l'une, qui s'y dissout en grande

abondance, n'est autre que l'iodure de triméthylsulfine; la seconde, huileuse, de couleur foncée, se dédouble par la rectification en un produit bouillant entre 170 et 180 degrés, qui renferme une certaine quantité d'iodure et un produit qui distille à une température d'environ 200 degrés. Ce liquide, abandonné à lui-même, se prend peu à peu en une matière cristalline douée d'une odeur d'oignon très-prononcée; ces cristaux, séparés de l'huile qui les baigne au moyen du papier buvard, sont un mélange de deux substances, l'une parfaitement cristallisée en longs prismes, que je n'ai pu me procurer qu'en petite quantité, l'autre qui présente les propriétés du sulfure de méthylène obtenu d'abord par M. Aimé Girard, en faisant agir l'hydrogène naissant sur le sulfure de carbone, et dont M. Hofmann a réalisé postérieurement la formation en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans l'aldéhyde méthylique.

La portion dissoute par l'eau laisse déposer par l'évaporation de grands prismes incolores qui présentent l'aspect de l'iodure de triméthylsulfine et qui en possèdent la composition, ainsi que je m'en suis assuré par l'analyse. J'ai transformé ce dernier en chloroplatine. En fractionnant la précipitation de ce sel et analysant les divers dépôts, j'ai toujours obtenu des nombres identiques, conduisant à la formule

$$S^2 (C^2 H^3)^3 Cl, Pt Cl^2.$$

La réaction qui se produit entre le sulfure de méthyle et le diiodure de méthylène, d'où naissent les produits précédents, peut donc s'expliquer au moyen de l'équation

$$\underbrace{3 [S^2 (C^2 H^3)^2]}_{\text{Sulfure de méthyle.}} + \underbrace{C^2 H^2 I^2}_{\text{Iodure de méthylène.}} = \underbrace{2 [S^2 (C^2 H^3)^3 I]}_{\text{Iodure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{C^2 H^2 S^2}_{\text{Sulfure de méthylène.}}$$

Action du dibromure d'éthylène sur le sulfure de méthyle.

Un mélange de sulfure de méthyle et de dibromure d'éthylène à poids égaux, chauffé à 100 degrés en tubes scellés, laisse bientôt déposer d'abondants cristaux. Après une chauffe de quelques heures et alors que la proportion de ces derniers ne paraît plus augmenter, on laisse refroidir et l'on traite par l'eau le contenu des tubes. Les cristaux se dissolvent, tandis qu'il se dépose une huile pesante d'où la distillation sépare d'abord une certaine quantité de bromure d'éthylène inaltéré, puis un liquide qui bout à une température plus élevée.

Abandonné dans un vase ouvert, ce dernier laisse déposer des cristaux qui présentent les caractères du sulfure d'éthylène. Quant à la solution aqueuse, elle fournit, par une évaporation ménagée, de grands prismes qui possèdent les propriétés et la composition du bromure de triméthylsulfine, ainsi que l'établissent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},451$ de matière m'ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, $0^{gr},236$ d'eau et $0^{gr},376$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},416$ du même produit m'ont donné $0^{gr},496$ de bromure d'argent, soit $0^{gr},211$ de brome.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	Théorie.		
Carbone.....	22,73	»	C^6...	36	22,9
Hydrogène...	5,81	»	H^9...	9	5,7
Soufre......	»	»	S^2...	32	20,5
Brome......	»	50,72	Br...	80	50,9
				157	100,0

Je me suis procuré par double décomposition le chlorhydrate correspondant, puis le chloroplatinate, qui pré-

sente les propriétés et la composition du chloroplatinate de triméthylsulfine, ainsi que l'attestent les nombres suivants trouvés pour le carbone, l'hydrogène et le platine, savoir :

		Théorie.
Carbone...........	12,81	12,8
Hydrogène........	3,33	3,2
Platine............	34,70	34,8

Dans la précipitation de ce chloroplatinate, on observe la formation d'une très-faible proportion d'une poudre de couleur plus claire qui se dissout à peine dans l'eau, même bouillante.

La composition de ce sel, dont M. Dehn a signalé la formation dans l'action réciproque du sulfure de méthyle et du dibromure d'éthylène, serait représentée suivant lui par la formule

$$S^3\begin{bmatrix}(C^2H^3)^2\\(C^4H^4)''\end{bmatrix}Cl^2Pt^2Cl^4.$$

Cette dernière me paraît peu probable, ce composé renfermant un nombre impair d'équivalents de soufre. Quoi qu'il en soit, je n'ai pu recueillir cette substance qu'en quantités trop faibles pour pouvoir en faire une analyse complète.

L'action du dibromure d'éthylène sur le sulfure de méthyle, exactement semblable à celle du diiodure de méthylène, peut également se représenter à l'aide de l'équation

$$\underbrace{3[S^2(C^2H^3)^2]}_{\text{Sulfure de méthyle.}}+\underbrace{C^4H^4Br^2}_{\text{Dibromure d'éthylène.}}=\underbrace{2[S^2(C^2H^3)^3Br]}_{\text{Bromure de triméthylsulfine.}}+\underbrace{C^4H^4S^2}_{\text{Sulfure d'éthylène.}}.$$

SULFINE ÉTHYLIQUE.

Le sulfure d'éthyle

$$S^2(C^4H^5)^2$$

étant, comme son homologue inférieur, un composé incomplet devait comme lui s'assimiler 2 molécules d'un élément monoatomique ou d'un groupement plus ou moins complexe jouant le même rôle, pour donner naissance à des composés se rapprochant de plus en plus de l'état de saturation. On connaît une combinaison oxygénée signalée par M. Saytzeff, qui correspond à la combinaison fournie par le sulfure de méthyle

$$S^2(C^4H^5)^2O^2,$$

ainsi qu'un composé représenté par la formule

$$S^2(C^4H^5)^2O^4,$$

la diéthylsulfane, dont on doit la découverte à M. Von OEfele.

Ce dernier, échangeant C^4H^5 contre HO^2, donne naissance à un acide monoatomique

$$S^2(C^4H^5)HO^6,$$

qui n'est autre que l'acide éthylsulfureux lequel, par la fixation de deux nouvelles molécules d'oxygène, donnerait très-probablement naissance à l'acide iséthionique

$$S^2(C^4H^5)HO^8.$$

Avec le chlore et le brome, je n'ai pu me procurer de composés correspondant à ceux que fournit le sulfure de méthyle; des acides chlorhydrique et bromhydrique prennent naissance et l'on n'obtient que des produits de substitution.

Les acides iodhydrique et bromhydrique agissent sur le

sulfure d'éthyle de la même manière que sur son homologue inférieur. Ces corps paraissent se combiner à basse température, mais fait-on intervenir la chaleur, il se produit une réaction analogue à celle que nous avons signalée pour le sulfure de méthyle ; du mercaptan prend alors naissance, ainsi que de l'iodure ou du bromure de triéthylsulfine.

Les iodures et bromures des radicaux alcooliques qui correspondent aux iodure et bromure d'hydrogène se comportent à la manière de ces derniers à l'égard du sulfure d'éthyle ; ils s'y soudent et donnent naissance à des composés définis très-stables dont la formation est plus difficile à réaliser que celle des composés méthyliques correspondants.

Iodure de triéthylsulfine.

Lorsqu'on maintient pendant quelque temps au bain-marie, dans des tubes scellés, un mélange de sulfure et d'iodure d'éthyle à équivalents égaux, ces deux corps se soudent graduellement pour donner finalement naissance à l'iodure d'une sulfine analogue à la sulfine méthylique, dont la formation s'explique, comme pour cette dernière, au moyen de l'équation

$$S^2(C^4H^5)^2 + C^4H^5I = S^2(C^4H^5)^3I.$$

On en facilite la production en ajoutant au mélange une petite quantité d'eau. Quoi qu'il en soit, en reprenant par l'eau le contenu des tubes, après une chauffe de vingt à vingt-quatre heures, on en extrait une grande quantité d'une substance qui se sépare, par une évaporation lente du dissolvant, sous la forme de beaux prismes souvent assez volumineux, qui présentent la plus exacte ressemblance avec les cristaux d'iodure de triméthylsulfine.

Assez fortement soluble dans l'eau froide, l'iodure de

triéthylsulfine se dissout presque en toutes proportions dans l'eau bouillante. Très-peu soluble dans l'alcool, il est insoluble dans l'éther.

L'analyse de ce composé m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},437$ de matière m'ont donné $0^{gr},244$ d'eau et $0^{gr},466$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},385$ du même produit m'ont donné $0^{gr},369$ d'iodure d'argent, soit $0^{gr},199$ d'iode.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	29,08	»	C^{12}......	72	29,26
Hydrogène	6,19	»	H^{15}......	15	6,09
Soufre	»	»	S^2......	32	13,00
Iode.........	»	51,81	I......	127	51,65
				246	100,00

Bromure de triéthylsulfine.

Ce composé s'obtient, soit en saturant la dissolution de l'oxyde correspondant par l'acide bromhydrique et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation, soit en faisant agir en tubes scellés l'éther bromhydrique sur le sulfure d'éthyle.

Il se présente sous la forme de longs prismes qui présentent la plus grande ressemblance avec l'iodure.

L'analyse de ce composé m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},384$ de matière m'ont donné $0^{gr},265$ d'eau et $0^{gr},508$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},537$ du même produit m'ont donné $0^{gr},510$ de bromure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	36,08	»	C^{12}.....	72	36,18
Hydrogène...	7,65	»	H^{15}......	15	7,53
Soufre.......	»	»	S^2.......	32	16,08
Brome.......	»	40,40	Br......	80	40,21
				199	100,00

La composition de ce produit, de même que celle de l'iodure, doit donc être représentée par la formule

$$S^2(C^4H^5)^3Br.$$

Chlorure de triéthylsulfine.

Ce composé, qui s'obtient facilement en saturant la dissolution de l'oxyde par l'acide chlorhydrique et l'évaporation de la liqueur, se présente sous la forme de prismes incolores très-solubles dans l'eau.

Ce composé s'unit au bichlorure de platine, avec lequel il forme un sel peu soluble à froid, notablement soluble dans l'eau bouillante, et se déposant, par un refroidissement très-lent de la liqueur, sous la forme de longues aiguilles d'un bel orangé.

L'analyse de ce sel m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, $0^{gr},203$ d'eau et $0^{gr},410$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},613$ du même produit m'ont donné $0^{gr},813$ de chlorure d'argent, soit $32^{gr},79$ pour 100 de chlore.

III. $0^{gr},449$ du même produit ont laissé, par la calcination, $0^{gr},136$ de platine métallique.

D'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone...	22,36	»	»	C^{12}...	72	22,2
Hydrogène.	4,50	»	»	H^{15}...	15	4,6
Soufre....	»	»	»	S^{2}....	32	10,0
Chlore....	»	32,79	»	Cl^{3}...	106,5	32,9
Platine....	»	»	30,28	Pt...	98	30,3
					323,5	100,0

Le chlorure de triéthylsulfine s'unit pareillement au sesquichlorure d'or, avec lequel il forme un composé peu soluble dans l'eau froide. L'eau bouillante le dissout assez bien et l'abandonne, par un refroidissement lent, sous la forme de longues aiguilles d'un beau jaune d'or.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},600 de matière m'ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0^{gr},182 d'eau et 0^{gr},342 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},502 du même produit ont laissé, par la calcination, 0^{gr},215 d'or métallique.

III. 0^{gr},500 d'un second échantillon ont laissé, par la calcination, 0^{gr},214 d'or métallique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone...	15,55	»	»	C^{12}..	72,0	15,73
Hydrogène.	3,37	»	»	H^{15}..	15,0	3,28
Soufre....	»	»	»	S^{2}...	32,0	6,98
Chlore....	»	»	»	Cl^{4}..	142,0	31,04
Or.......	»	42,82	42,80	Au^{2}.	196,5	42,97
					457,5	100,00

Le bichlorure de mercure s'unit pareillement au chlorure de triéthylsulfine, avec lequel il forme un produit cristallisé en belles aiguilles satinées.

L'iodure de méthyle se soude très-bien au sulfure d'éthyle; il suffit, pour opérer cette soudure, de chauffer le mélange de ces deux substances en tubes scellés à 100 degrés, avec une petite quantité d'eau. Au bout de vingt heures environ, on cesse de chauffer, on brise la pointe des tubes et l'on traite leur contenu par l'eau bouillante : on obtient de la sorte une petite quantité d'une huile pesante que surnage un liquide aqueux. Ce dernier étant filtré fournit par l'évaporation de belles aiguilles brunâtres, que l'on obtient parfaitement incolores par expression entre des doubles de papier buvard et une nouvelle cristallisation.

L'analyse de ce produit m'a fourni pour sa teneur en iode le nombre 54,61. Le calcul donne 54,74.

La dissolution de cet iodure, traitée successivement par l'oxyde d'argent, l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine, m'a donné un sel de couleur orangée, très-nettement cristallisé.

L'analyse de ce produit m'a fourni les nombres suivants :

I. $0^{gr},554$ de matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, $0^{gr},216$ d'eau et $0^{gr},396$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},445$ du même produit ont laissé, par la calcination, $0^{gr},141$ de platine métallique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	19,45	»	C^{10}.....	60,0	19,38
Hydrogène....	4,31	»	H^{13}......	13,0	4,20
Soufre.......	»	»	S^2.......	32,0	10,23
Chlore.......	»	»	Cl^3......	106,5	34,41
Platine.......	»	31,68	Pt.......	98,0	31,66
				309,5	100,00

Sa composition peut donc être représentée par la formule

$$S^2(C^4H^5)^2(C^2H^3)Cl, PtCl^2.$$

L'iodure de propyle, en s'associant au sulfure d'éthyle, donne également naissance à l'iodure d'une nouvelle sulfine. Le mélange des deux corps introduits dans des tubes scellés avec un peu d'eau est maintenu pendant plusieurs jours à une température de 110 à 120 degrés. Le contenu des tubes est épuisé par l'eau, puis la liqueur filtrée soumise à l'évaporation. On obtient ainsi de beaux prismes qu'une ou deux nouvelles cristallisations donnent complétement incolores. J'ai transformé cet iodure en chlorure, et ce dernier en chloroplatinate.

C'est un beau sel qui se présente sous la forme de prismes de couleur orangée.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. 0gr,500 de matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0gr,236 d'eau et 0gr,449 d'acide carbonique.

II. 0gr,500 du même produit ont laissé, par la calcination, 0gr,146 de platine métallique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	24,49	»	C^{14}......	84,0	24,88
Hydrogène....	5,23	»	H^{11}......	17,0	5,03
Soufre.......	»	»	S^2.......	32,0	9,49
Chlore.......	»	»	Cl^3.....	106,5	31,56
Platine.......	»	29,2	Pt......	98,0	29,04
				337,5	100,00

Sa composition peut se représenter dès lors par la formule

$$S^2(C^4H^5)^2(C^6H^7)Cl, PtCl^2.$$

Action de l'iodure d'éthyle sur le sulfocyanate d'éthyle.

Cette réaction, entièrement semblable à celle que nous avons signalée relativement au sulfocyanate de méthyle, mais beaucoup plus lente à se produire, fournit de l'iodure de triéthylsulfine, dont la production est également accompagnée de la mise en liberté d'une assez grande quantité d'iode et d'une huile brune et pesante, analogue à celle qui se forme dans l'action réciproque du sulfocyanate de méthyle et de l'iodure correspondant.

Le produit de la réaction repris par l'eau cède à ce liquide une substance qui, par l'évaporation, se sépare sous la forme de beaux prismes qui présentent la composition et les propriétés de l'iodure de triéthylsulfine. Cet iodure, traité successivement par l'oxyde d'argent et l'acide chlorhydrique, donne un chlorure qui forme, par son union avec le bichlorure de platine, un sel cristallisé en longs prismes orangés, qui présentent la composition du chloroplatinate de triéthylsulfine, ainsi que l'établissent les analyses suivantes :

I. 0gr,528 de matière ont donné, par la combustion, avec l'oxyde de cuivre, 0gr,225 d'eau et 0gr,427 d'acide carbonique.

II. 0gr,480 du même produit ont laissé, par la calcination, 0gr,146 de platine métallique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	Théorie.		
Carbone.......	22,06	»	C^{12}......	72,0	22,2
Hydrogène.....	4,73	»	H^{17}.....	15,0	4,6
Soufre........	»	»	S^{2}.......	32,0	10,0
Chlore........	»	»	Cl^{3}......	106,5	32,9
Platine........	»	30,41	Pt......	98,0	30,3
				323,5	100,0

Action du dibromure d'éthylène sur le sulfure d'éthyle.

Ces deux substances réagissent très-lentement l'une sur l'autre, même à la température du bain-marie. Après un contact prolongé pendant plusieurs jours, on voit apparaître des cristaux au sein du liquide. La température des tubes ayant été portée à 125 degrés et maintenue à ce terme pendant environ une semaine, on mit fin à l'expérience. Les tubes ayant été brisés, leur contenu a été repris par l'eau, qui en a dissous une partie. La liqueur, filtrée, puis soumise à l'évaporation, a laissé déposer une matière cristallisée qui présente tous les caractères du bromure de triéthylsulfine. Ce produit fut transformé successivement en chlorure, puis en chloroplatinate. Ce dernier s'est séparé de sa dissolution sous la forme de prismes allongés de couleur orangée, identiques pour l'aspect avec le chloroplatinate de triéthylsulfine. L'analyse a confirmé pleinement l'identité de ces deux substances. En effet, elle m'a fourni, pour le carbone, l'hydrogène et le platine, les nombres suivants :

		Calcul.
Carbone	22,09	22,2
Hydrogène	4,72	4,6
Platine	30,51	30,3

Cette réaction, analogue à celle qui se produit entre le dibromure d'éthylène et le sulfure de méthyle, peut donc s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{3[S^2(C^4H^5)^2]}_{\text{Sulfure d'éthyle.}} + \underbrace{C^4H^4Br^2}_{\text{Dibromure d'éthylène.}} = \underbrace{2[S^2(C^4H^5)^3Br]}_{\text{Bromure de triéthylsulfine.}} + \underbrace{C^4H^4S^2}_{\text{Disulfure d'éthylène.}}$$

J'ai constaté en effet la production du sulfure d'éthylène.

Lorsqu'on reprend le chloroplatinate brut par l'eau bouillante, une portion très-minime refuse presque en-

tièrement de se dissoudre; la proportion de platine que ce produit, que je n'ai eu qu'en très-faibles proportions, a laissée par la calcination ne m'a permis d'en déduire aucune formule raisonnable.

Sulfines propylique et butylique.

Les sulfures de propyle et de butyle se soudent aux iodures de propyle et de butyle, de même que les sulfures de méthyle et d'éthyle se soudent aux iodures de méthyle, mais beaucoup plus difficilement. On obtient ainsi des composés cristallisés dont la composition est représentée par les formules

$S^2(C^6H^7)^3I$ iodure de tripropylsulfine,

$S^2(C^8H^9)^3I$ iodure de tributylsulfine.

Traités par l'oxyde d'argent, ces composés échangent leur iode contre de l'oxygène et donnent naissance aux oxydes correspondants, qui possèdent des propriétés alcalines très-prononcées. Ces derniers, au contact de l'acide chlorhydrique, se transforment à leur tour en chlorures, lesquels, mis en présence du bichlorure de platine, donnent naissance à des chloroplatinates très-nettement cristallisés.

L'analyse du chloroplatinate de tripropylsulfine m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},504$ de matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, $0^{gr},258$ d'eau et $0^{gr},542$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ du même échantillon ont laissé, par la calcination, $0^{gr},136$ de platine métallique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	29,32	»	C^{18}.....	108,0	29,54
Hydrogène....	5,68	»	H^{21}.....	21,0	5,74
Soufre.......	»	»	S^{2}......	32,0	8,78
Chlore.......	»	»	Cl^{3}....	106,5	29,13
Platine.......	»	27,20	Pt.....	98,0	26,81
				365,5	100,00

et s'accordent avec la formule

$$S^2(C^6H^7)^3Cl, PtCl^2.$$

0,500 de chloroplatinate de tributylsulfine ont laissé pour résidu 0,1215 de platine métallique, soit 24,3 pour 100. Le calcul donne 24,04, en partant de la formule

$$S^2(C^8H^9)^3Cl, PtCl^2.$$

Les sulfures de propyle et de butyle, chauffés en tubes scellés avec les iodures de méthyle et d'éthyle, donnent naissance à des iodures de sulfines mixtes, ainsi qu'on pouvait le prévoir.

Je n'ai pas recherché si le sulfure et l'iodure d'amyle s'uniraient pour donner naissance à des sulfines plus complexes, la production de ces composés présentant plus de difficultés au point de vue de leur réalisation et n'offrant en outre qu'un intérêt médiocre.

La soudure des sulfures et des iodures correspondants s'effectue d'autant plus facilement que la molécule du radical alcoolique est moins complexe. Ainsi, tandis que, pour le sulfure de méthyle, la formation de la sulfine s'effectue spontanément par le contact de l'iodure de méthyle, lentement à la température ordinaire et instantanément lorsqu'on plonge le tube qui renferme les matières dans un bain d'eau bouillante, elle est beaucoup plus longue à se produire, même au bain-marie, avec le sulfure d'éthyle, et l'on éprouve des difficultés plus grandes à opérer la formation de la sulfine propylique, et à plus forte raison celle de la sulfine butylique.

De même les doubles décompositions, si faciles à réaliser avec le sulfure de méthyle et les bromures ou iodures de radicaux complexes, ne s'accomplissent qu'avec de grandes difficultés avec le sulfure d'éthyle, et à plus forte raison avec les homologues supérieurs.

Il ressort donc des faits consignés dans ce Mémoire que les sulfures de méthyle, d'éthyle et leurs homologues supérieurs, dans leur contact avec les bromures et iodures de radicaux alcooliques identiques, donnent naissance à des bromures ou iodures de sulfines par un simple phénomène de soudure, tandis que, lorsqu'on les met en présence de bromures ou d'iodures de radicaux de nature différente, ils engendrent encore, en vertu d'un phénomène de double décomposition, les mêmes bromures ou iodures de sulfines composés, dont la formation, qui est due à leur grande stabilité, est accompagnée de celle d'un produit complémentaire dont la nature peut être facilement prévue.

Le soufre, élément tantôt tétratomique, donne naissance à des composés variés de la forme

$$S^2O^4,\quad S^2Cl^2O^2,\quad S^2(C^2H^3)^2O^2,\quad S^2(C^2H^3)^2Br^2,\ \ldots.$$

tantôt élément hexatomique, il engendre des composés de la forme

$$S^2O^6,\quad S^2Cl^2O^4,\quad S^2(C^2H^3)^2O^4.$$

Essaye-t-on de fixer sur $S^2(C^2H^3)^2O^4$ une plus forte proportion d'oxygène, la molécule se brise, C^2H^3 est remplacé par HO^2, et l'on obtient un acide assez énergique, l'acide éthylsulfureux,

$$S^2(C^2H^3)HO^6 = S^2(C^2H^3)HO^2,O^4,$$

correspondant à

$$S^2H^2O^6,$$

lequel, s'assimilant une nouvelle proportion d'oxygène, donne naissance à l'acide iséthionique

$$S^2(C^2H^3)HO^8 = S^2(C^2H^3)HO^2,O^6.$$

Tellurines.

Les séléniure et tellurure de méthyle se comportent, à l'égard de l'iodure de méthyle, de la même façon que le sulfure. Introduit-on, en effet, un mélange de tellurure de méthyle et d'iodure de méthyle dans un tube qu'on scelle à la lampe, et maintient-on, pendant quelques instants, ce dernier dans un bain d'eau bouillante, on le voit se remplir d'une masse cristalline soluble dans l'eau, d'où elle se sépare, à l'aide d'une évaporation lente, sous la forme de beaux prismes qui ressemblent de la manière la plus parfaite à l'iodure de triméthylsulfine, avec lequel ils sont isomorphes.

Afin de déterminer la constitution véritable de la *tellurine* formée dans cette circonstance, dont l'analogie avec la sulfine était évidente, j'ai transformé l'iodure précédent, dont je n'avais à ma disposition qu'une faible proportion, en chlorure, puis en chloroplatinate.

Ce dernier, qui se présente sous la forme de beaux cristaux, dont l'aspect est entièrement semblable à celui du chloroplatinate de triméthylsulfine, m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},600$ de chloroplatinate de triméthyltellurine ont donné $0^{gr},134$ d'eau et $0^{gr},214$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},510$ du même sel ont laissé, par la calcination, un résidu de platine pesant $0^{gr},131$.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone....	9,72	»	C^6....	36,0	9,51
Hydrogène..	2,48	»	H^9....	9,0	2,38
Tellure.....	»	»	Te^2...	129,0	34,09
Chlore......	»	»	Cl^3....	106,5	28,14
Platine.....	»	25,9	Pt....	98,0	25,88
				378,5	100,00

Ce qui conduit à la formule suivante :

$$Te^2(C^2H^3)^3Cl, PtCl^2,$$

pour représenter sa constitution.

En remplaçant, dans l'expérience précédente, l'iodure de méthyle par l'iodure d'éthyle, on obtient un produit cristallisé qui doit être l'iodure d'une tellurine complexe

$$Te^2(C^2H^3)^2(C^4H^5)I,$$

renfermant à la fois les deux radicaux éthyle et méthyle.

L'iodure d'éthyle se comporte, en outre, avec le tellure d'éthyle, d'une façon analogue ; il se produit par leur accouplement un produit cristallisé qui présente toutes les apparences de l'iodure de la tellurine méthylique.

N'ayant eu à ma disposition que de faibles quantités de tellure, il ne m'a pas été possible de pousser plus loin les recherches précédentes, qui établissent, je crois, suffisamment l'analogie qui existe entre les dérivés éthylés et méthylés du tellure et ceux du soufre.

ACTIONS CHIMIQUES DE L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE.

PREMIER MÉMOIRE.

SUR

L'ABSORPTION DE L'AZOTE LIBRE ET PUR PAR LES MATIÈRES ORGANIQUES A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE ;

PAR M. BERTHELOT.

1. J'ai trouvé que l'azote libre et pur est absorbé, à la température ordinaire, par les composés organiques, sous l'influence de l'effluve électrique (décharge silencieuse).

2. L'expérience est très-nette avec la benzine, composé d'exempt d'oxygène : 1 gramme de benzine absorbe en quelques heures 4 à 5 centimètres cubes d'azote, la majeure partie demeurant inaltérée. La réaction s'opère principalement entre la benzine électrisée, en vapeur ou sous forme de couches liquides très-minces, et le gaz azote. Elle donne lieu à un composé polymérique et condensé, qui se rassemble à l'état de résine solide, à la surface des tubes de verre à travers lesquels la décharge s'effectue. Ce composé, chauffé fortement, se décompose avec dégagement d'ammoniaque. Mais l'ammoniaque libre ne préexiste ou ne se forme par l'effluve, ni à l'état dissous dans l'excès de benzine, ni dans les gaz; ces derniers renferment d'ailleurs un peu d'acétylène, lequel apparaît constamment dans la réaction de l'effluve sur les carbures d'hydrogène.

3. L'essence de térébenthine a donné lieu aussi à une absorption d'azote, plus lente à la vérité dans les mêmes conditions; il s'est également produit un corps résineux condensé, dont la décomposition pyrogénée dégage de l'ammoniaque.

4. Le gaz des marais se comporte de même; il se forme à la fois (en petite quantité) un produit azoté solide très-condensé, qui dégage de l'ammoniaque par la chaleur, et de l'ammoniaque libre, qui demeure mêlée avec les gaz non condensés.

5. Avec l'acétylène, le produit principal est la substance polymérique découverte par M. Thenard, dont j'ai eu l'occasion de répéter les remarquables expériences. L'azote et l'acétylène ne forment pas d'acide cyanhydrique sous l'influence de l'effluve : résultat qui contraste avec l'abondante formation de ce composé sous l'influence de l'étincelle. Cependant le produit condensé qui dérive de l'acétylène, étant détruit par la chaleur, dégage, vers la fin, quelques traces d'ammoniaque.

6. Voici diverses expériences relatives à l'absorption de

l'azote, propres à démontrer que cette absorption a réellement lieu par les principes constitutifs des tissus végétaux, et cela, soit avec l'azote pur, soit en présence de l'oxygène, c'est-à-dire en opérant avec l'air atmosphérique.

Le papier blanc à filtre (cellulose ou principe ligneux), légèrement humecté et mis en présence de l'azote pur, sous l'influence de l'effluve, en absorbe, dans l'espace de huit à dix heures, une dose très-notable. Il suffit de chauffer ensuite fortement le papier avec de la chaux sodée, pour en dégager une grande quantité d'ammoniaque. Le papier primitif n'en fournissait pas d'une manière sensible, dans les mêmes conditions. L'ammoniaque ne se produit d'ailleurs que vers le rouge sombre, par la destruction d'un composé azoté particulier et fixe, précisément comme avec les carbures d'hydrogène.

7. La présence de l'oxygène n'empêche pas cette absorption d'azote. Je citerai à cet égard l'expérience que voici : Les tubes de verre, au travers desquels s'exerce l'influence électrique, ayant été enduits d'une couche mince d'une solution sirupeuse de dextrine (quelques décigrammes en tout), j'y ai introduit, sur le mercure, un certain volume d'air atmosphérique.

L'effluve ayant agi pendant huit heures environ, j'ai constaté une absorption de 2,9 centièmes d'azote et de 7,0 d'oxygène, sur 100 volumes d'air primitif. On voit que l'absorption de l'oxygène n'était pas totale dans ces conditions. Comme contrôle, j'ai repris la matière organique demeurée à la surface des tubes, et je l'ai chauffée avec de la chaux sodée; elle a dégagé en grande abondance, et seulement vers le rouge sombre, de l'ammoniaque : ce qui complète la démonstration. Je n'ai pas trouvé d'ailleurs qu'il se formât ni ammoniaque libre, ni acides azotique ou azoteux en proportion appréciable, dans ces conditions. Le phénomène principal est donc la production d'un composé azoté complexe, par l'union directe de l'azote libre avec

l'hydrate de carbone mis en expérience : réaction tout à fait assimilable à celles qui doivent se produire au contact des matières végétales et de l'air électrisé.

8. Il résulte de ces faits que la fixation de l'azote dans la nature n'est corrélative, d'une manière nécessaire, ni de la formation de l'ozone, ni de la production préalable de l'ammoniaque ou des composés nitreux.

Au contraire, en opérant dans un espace clos et sans l'intervention de l'électricité, M. Boussingault, dont on connaît toute l'habileté, n'a pas réussi à constater l'absorption de l'azote. Mais l'intervention de l'électricité atmosphérique, qui n'agissait pas dans ces essais *in vitro,* où le potentiel est le même dans toutes les portions des appareils, me semble de nature à modifier les conclusions et à rapprocher les résultats qui se passent à la surface du sol de ceux que j'ai observés sous l'influence de l'effluve.

9. En effet, il n'est guère contestable que des phénomènes analogues (accompagnés par une absorption d'oxygène) ne doivent se manifester en temps d'orage et même toutes les fois que l'air est électrisé. Cette absorption ne peut être révoquée en doute, au moment des décharges foudroyantes, qui répondent à des différences de tensions électriques, analogues ou supérieures à celles de l'appareil Ruhmkorff, et elle existe aussi pour les différences plus faibles qui se produisent incessamment (*voir* p. 55).

Elle doit être surtout marquée dans les montagnes et sur les pics isolés, où la tension de l'électricité est souvent si considérable. La richesse de la végétation des hautes prairies des montagnes, qui fournissent indéfiniment des récoltes azotées sans le concours d'aucun engrais, concorde avec ces opinions.

Il n'est pas jusqu'au règne animal qui ne doive éprouver parfois des influences analogues. Peut-être même cette absorption d'azote et d'oxygène, jointe aux condensations moléculaires et aux autres changements chimiques déve-

loppés au sein des tissus sous l'influence de l'effluve électrique, donne-t-elle lieu à des modifications physiologiques correspondantes, qui joueraient un certain rôle dans ces malaises singuliers, manifestés au sein de l'organisme humain pendant les orages.

Sans nous arrêter davantage sur un point particulier, insistons cependant d'une manière générale sur cette nouvelle cause de fixation de l'azote atmosphérique dans la nature. Elle engendre des produits azotés condensés, de l'ordre des principes humiques, si répandus à la surface du globe. Quelques limités que les effets en soient à chaque instant et sur chaque point de la superficie terrestre, ils peuvent cependant devenir considérables, en raison de l'étendue et de la continuité d'une réaction universellement et perpétuellement agissante.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

SUR L'ABSORPTION DE L'AZOTE LIBRE PAR LES PRINCIPES IMMÉDIATS DES VÉGÉTAUX, SOUS L'INFLUENCE DE L'ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

1. D'après les expériences que j'ai eu l'honneur d'exposer à l'Académie, l'azote libre est absorbé directement, à la température ordinaire, par les matières organiques sous l'influence de l'effluve électrique (*voir* le Mémoire précédent); cette absorption [1] a lieu soit avec l'azote pur

[1] J'ai vérifié que l'azote pur ne contracte pas de modifications permanentes appréciables sous l'influence de l'effluve. Mis immédiatement en contact avec l'hydrogène ou avec l'oxygène, à quelques centimètres de distance des tubes à effluve, il ne donne aucun indice de combinaison. Il faut

et sec et les carbures d'hydrogène, circonstance dans aquelle l'oxygène est absolument exclu, soit avec le principe ligneux et la dextrine humides: elle s'opère également avec l'azote pur et avec l'azote de l'air. Dans ces expériences, l'effluve électrique était développée au moyen de tensions énormes et avec une grosse bobine de Ruhmkorff, c'est-à-dire dans des conditions comparables aux tensions foudroyantes qui se produisent entre les nuages et le sol, pendant la durée des orages: l'application des résultats obtenus à la végétation était donc légitime, mais seulement pour ces conditions exceptionnelles. Cependant on pouvait se demander si l'absorption de l'azote a lieu également sous l'influence de tensions électriques beaucoup plus faibles, telles que celles qui se produisent incessamment dans l'atmosphère. C'est pour examiner cette question que j'ai institué les expériences présentes, qui démontrent qu'il en est réellement ainsi.

2. Mon appareil se compose de deux tubes de verre mince, tous deux complétement fermés à la lampe et dont l'un est enfermé dans l'autre. Dans le tube intérieur se trouve une feuille d'argent ou de platine, jouant le rôle d'armature interne, roulée en cylindre et appliquée contre la paroi. Elle est fixée à une extrémité avec un fil de platine soudé dans le tube intérieur et soudé également dans le tube extérieur. On met ce fil de platine en communication avec un conducteur électrisé par l'atmosphère, de façon à établir l'armature interne en équilibre électrique avec une certaine couche atmosphérique. D'autre part, une

---

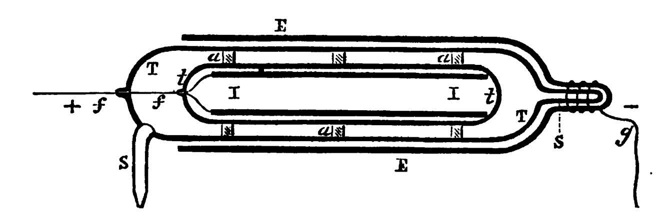
donc que l'azote et la matière organique, ou l'hydrogène, éprouvent *simultanément* l'influence électrique pour que la combinaison ait lieu.

De même pour l'hydrogène, en présence des matières organiques ou de l'azote.

Il ne paraît donc pas exister, soit pour l'azote, soit pour l'hydrogène, de modification électrique permanente, analogue à celle de l'oxygène qui constitue l'ozone.

feuille d'étain mince, enroulée autour du tube extérieur, à l'air libre, joue le rôle d'armature externe, mise en communication avec un sol conducteur. Un certain intervalle de verre sépare la feuille d'étain du fil de platine, et cet intervalle est soigneusement enduit d'une triple couche de gomme laque, afin de prévenir toute déperdition hygrométrique et toute communication entre les deux armatures.

Fig. 1. — Appareil pour la fixation de l'azote sous l'influence de l'électricité atmosphérique.



II, armature intérieure d'argent.
tt, tube de verre mince qui la contient.
aaaa, petits appendices de verre pour écarter les surfaces.
TT, tube de verre enveloppant.
SS, tubes soudés à ses extrémités pour l'introduction des gaz.
ff, fil de platine établissant la communication de l'armature interne avec l'appareil destiné à la mettre en équilibre de tension électrique avec l'atmosphère.
EE, armature extérieure d'étain communiquant par le fil *g* avec le sol.

C'est entre les deux tubes de verre, dans l'espace annulaire qui les sépare, que l'on introduit l'azote pur, ou bien l'air ordinaire, après y avoir disposé, soit de longues bandelettes de papier blanc à filtre humide, soit deux ou trois gouttes d'une solution sirupeuse de dextrine : ces introductions de gaz et de matières diverses se font à l'aide de tubes à gaz soudés aux extrémités, et que l'on ferme soigneusement à la lampe après l'introduction. Celle-ci précède d'ailleurs la pose de l'armature d'étain et celle du vernis de gomme laque.

J'ai l'honneur de mettre mon appareil sous les yeux de l'Académie. J'ajouterai encore que, dans certains tubes, l'armature interne a été fixée dans l'espace annulaire lui-même, c'est-à-dire en contact direct avec le papier ou la dextrine, au lieu d'en être séparée par l'épaisseur de verre du tube intérieur. Cette disposition n'a rien changé aux résultats.

3. Entre les deux armatures, j'établis une différence de tension électrique, qui n'est autre que la différence de potentiel entre le sol et une couche d'air située à 2 mètres au-dessus. J'ai opéré à l'Observatoire météorologique de Montsouris, grâce au concours obligeant du directeur, M. Marié-Davy, que je prie de vouloir agréer l'expression de ma reconnaissance. Pour mettre l'armature intérieure de mes instruments en équilibre électrique avec un point déterminé de l'atmosphère, on employait l'appareil à écoulement d'eau de M. Thomson, appareil mis en œuvre par M. Marié-Davy dans ses mesures relatives à l'électricité atmosphérique ([1]), publiées à la fin de chaque mois dans les *Comptes rendus*. Sans discuter les avantages ou les inconvénients de cet appareil, il suffira de dire que les tensions qui ont agi dans mes tubes sont précisément celles qui sont indiquées dans les relevés mensuels des *Comptes rendus* pour les deux mois d'août et de septembre, ou plutôt elles sont moindres, mes tubes donnant lieu à quelque déperdition, malgré toutes les précautions. En voici le résumé :

([1]) *Annuaire météorologique de l'Observatoire de Montsouris pour* 1876, p. 248. Gauthier-Villars.

Tensions électriques hebdomadaires déduites de l'électromètre Thompson-Branly, à l'Observatoire de Montsouris; par M. Marié-Davy.

Dates.	Moyennes.	Maxima.	Minima.
27 juill.-2 août	+ 79	+ 673 (27 juill., 9h soir)	— 98 (28 juill., 3h soir)
3- 9 août	+408	+1720 (6 août, 9h mat.)	— 263 (8 août., 3h soir)
10-16 »	+348	+1475 (11 » 9h soir)	—1000 (12 » 9h mat.)
17-23 »	— 78	+1093 (17 » 6h soir)	—5275 (18 » 6h mat.)
24-30 »	+ 97	+ 480 (25 » 3h soir)	— 13 (30 » minuit)
31 août 6 sept.	+ 77	+ 330 (31 » 6h soir)	— 103 (1er sept., 3h soir)
7-13 sept.	+ 19	+ 178 (13 sept., 3h soir)	—1613 (7 » 3h soir)
14-20 »	+ 9	+ 148 (19 » 3h soir)	— 53 (20 » 9h mat.)
21-27 »	+ 34	+1150 (22 » 3h soir)	— 25 (26 » 3h soir)
28 sept.-4 oct	+ 18	+ 945 (2 oct., 3h soir)	— 161 (3 oct., 9h mat.)

La force électromotrice d'un élément Daniell vaut 28,7 de ces unités.

4. J'ai disposé douze tubes du modèle décrit plus haut; les douze fils de platine qui communiquaient avec les armatures internes étaient assemblés et reliés par un fil métallique; tandis que les douze autres fils communiquant avec les armatures externes étaient aussi reliés ensemble et mis en communication avec le sol.

Cinq de ces tubes renfermaient du papier humide, dont le poids s'élevait à quelques centigrammes;

Cinq, de la dextrine, sous le même poids, avec un peu d'eau;

Deux tubes de chaque espèce (quatre en tout) étaient remplis d'azote pur;

Deux tubes de chaque espèce (quatre en tout) remplis d'air ordinaire;

Un tube de chaque espèce (deux en tout) avait été laissé ouvert, de façon que l'air extérieur pût y pénétrer librement à travers une couche d'amiante.

La capacité de l'espace annulaire renfermant l'azote ou l'air ne dépassait guère 30 à 35 centimètres cubes.

L'intervalle des deux armatures était environ de 5 millimètres (y compris l'épaisseur du verre).

Sur les quatre tubes remplis d'azote, deux portaient leur armature interne à l'intérieur du petit tube, de façon que la matière organique fût en contact uniquement avec l'azote et le verre; tandis que l'armature interne des deux autres était située dans l'espace annulaire, en contact avec la matière organique. De même pour les tubes remplis d'air [1].

---

(1) Deux tubes avaient été remplis d'oxygène pur, laissés en contact avec des armatures internes, l'une d'argent, l'autre de platine, avec addition de quelques gouttes d'eau, afin de rechercher s'il y avait formation d'ozone, cette formation devant être accusée dans un cas par la production carac-

5. Voici les résultats que j'ai obtenus, dans des expériences qui ont duré du 29 juillet au 5 octobre 1876, c'est-à-dire un peu plus de deux mois, la tension électrique moyenne ayant été celle de 3 $\frac{1}{2}$ éléments Daniell environ, et ayant oscillé en valeur absolue depuis + 60 Daniell jusqu'à — 180 Daniell environ, dans mes appareils.

Dans tous les tubes sans exception, qu'ils continssent de l'azote pur ou de l'air ordinaire, qu'ils fussent clos hermétiquement ou en libre communication avec l'atmosphère, l'azote s'est fixé sur la matière organique (papier ou dextrine), en formant un composé amidé, que la chaux sodée décompose vers 300 à 400 degrés, avec régénération d'ammoniaque. Est-il besoin de dire que les mêmes matières, laissées librement en contact avec l'atmosphère d'une salle de mon laboratoire, n'ont pas donné le moindre signe de la fixation de l'azote? La dose d'azote ainsi fixée sous l'influence de l'électricité atmosphérique est d'ailleurs très-faible dans chaque tube; ce qui s'explique à la fois par la petitesse du poids de la matière organique (quelques centigrammes), par la lenteur des réactions, enfin par le peu d'étendue des surfaces influencées ([1]).

---

téristique du peroxyde d'argent; dans l'autre cas, par les propriétés oxydantes de l'eau. Mais les résultats relatifs à la formation de l'ozone, dans ces conditions et avec ces réactifs, ont été tout à fait négatifs. Il semble donc que les faibles tensions qui déterminent la fixation de l'azote ne suffiraient pas pour former l'ozone, dans les conditions de durée des essais précédents; mais il y a là une question de temps, sur laquelle je reviendrai.

([1]) Je n'ai trouvé aucune trace d'acide nitrique, soit dans l'eau qui avait été en contact avec les matières organiques, soit dans des tubes spéciaux renfermant uniquement de l'air et de l'eau et soumis simultanément à l'influence de l'électricité atmosphérique.

L'effluve, dans ces conditions de faible tension, ne paraît donc pas déterminer l'union de l'azote avec l'oxygène, pour former l'acide nitrique; pas plus qu'elle ne détermine l'union de l'azote avec l'acétylène et les carbures d'hydrogène, pour former l'acide cyanhydrique, si facile à pro-

Cependant, comme le nombre des tubes susceptibles d'être disposés dans le même circuit pourrait assurément être très-multiplié, sans restreindre les effets électriques, ni les effets chimiques qui en dérivent, on voit que la quantité d'azote susceptible d'être fixée sur une surface recouverte de matières organiques, au bout d'un temps convenable, pourrait être rendue considérable, sans faire intervenir une source de fixation autre que la différence naturelle de potentiel entre le sol et les couches d'air situées à 2 mètres plus haut. On se trouve ainsi dans des conditions analogues à celles de la végétation, agrandies dans le rapport qui existe entre la distance du tube d'écoulement de l'appareil Thomson au sol et la distance des deux armatures de mes tubes.

6. Deux de mes essais permettent même de pousser plus loin la démonstration. En effet, le papier humide contenu dans deux tubes (azote avec armature d'argent dans le tube intérieur, air avec armature de platine dans l'espace annulaire) s'est trouvé recouvert de taches verdâtres, formées par des algues microscopiques, à filaments fins, entrelacés et recouverts de fructifications. Elles tiraient sans doute leur origine de quelques germes, introduits accidentellement avant la clôture des tubes. Or, dans ces deux tubes, il y a eu une fixation d'azote notablement plus forte que dans les tubes privés de végétaux. Dans le tube à azote surtout, les gaz avaient pris une odeur aigrelette et légèrement fétide, analogue à celle de certaines fermentations, et la fixation d'azote était beaucoup plus grande que dans aucun des autres.

7. Ces expériences mettent en lumière l'influence d'une cause naturelle, à peine soupçonnée jusqu'ici et cependant

---

duire cependant sous l'influence de l'étincelle électrique. Avec l'effluve produite sous de très-grandes tensions et l'air humide, on obtient des traces de composés nitreux.

des plus considérables, sur la végétation. Lorsqu'on s'est préoccupé de l'électricité atmosphérique jusqu'à ce jour en Agriculture, ce n'a guère été que pour s'attacher à ses manifestations lumineuses et violentes, telles que la foudre et les éclairs. Dans toute hypothèse, on a envisagé uniquement la formation des acides nitrique, nitreux et du nitrate d'ammoniaque; il n'y a pas eu jusqu'à présent d'autre doctrine relative à l'influence de l'électricité atmosphérique pour fixer l'azote sur les végétaux. Or il s'agit, dans mes expériences, d'une action toute nouvelle, absolument inconnue, qui fonctionne incessamment sous le ciel le plus serein, et qui détermine une fixation *directe* de l'azote sur les principes des tissus végétaux. Dans l'étude des causes naturelles capables d'agir sur la fertilité du sol et sur la végétation, causes que l'on cherche à définir par les observations météorologiques, il conviendra désormais, non-seulement de tenir compte des différences dans les actions lumineuses ou calorifiques, mais aussi de faire intervenir l'état électrique de l'atmosphère.

TROISIÈME MÉMOIRE.

SUR LA NÉCESSITÉ D'ÉTUDIER D'UNE MANIERE SUIVIE ET MÉTHODIQUE L'ÉTAT ÉLECTRIQUE DE L'ATMOSPHÈRE, AU POINT DE VUE DES RÉACTIONS CHIMIQUES EXERCÉES SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES;

Par M. BERTHELOT.

Les expériences que j'ai publiées dans ces derniers temps sur la fixation de l'azote libre par les matières organiques sous l'influence de l'effluve électrique, aussi bien que sous l'influence de l'électricité atmosphérique, me semblent reproduire des conditions analogues à celles

qui se réalisent dans l'atmosphère, entre les couches d'air les plus voisines du sol et la surface même du sol, comme entre les diverses couches d'air et les poussières organiques qui y sont suspendues L'influence chimique des effluves électriques dans l'atmosphère se résume dans la fixation de l'azote sur les matières organiques, dans la fixation de l'oxygène, enfin dans la formation possible de l'ozone. Je ne parle pas ici de la formation de l'acide azotique et de celle de l'azotate d'ammoniaque, ces formations bien connues ne se produisant guère que sur l'étroit trajet même de la foudre ou des éclairs; tandis que l'effluve, dont l'influence s'exerce sur des espaces beaucoup plus étendus, ne paraît pas capable de donner naissance à ces composés. Au contraire la fixation de l'azote est inévitable sous l'influence des grandes et subites variations de tension électrique, qui se produisent dans une étendue souvent considérable de l'air et du sol, au voisinage des points foudroyés. L'analogie de ces variations intermittentes n'est pas contestable avec celles de l'effluve donnée dans nos appareils, sous l'influence de changements de tension évidemment inférieurs à ceux des décharges atmosphériques.

Les mêmes effets chimiques se produisent également, comme je l'ai établi, par suite des échanges électriques opérés sous des tensions plus faibles et qui ont lieu, ceux-là, d'une manière incessante. En effet, la tension électrique moyenne en chaque point de l'atmosphère, telle qu'elle est exprimée par le potentiel, varie sans cesse, et par suite il se produit, dans les couches voisines de ce point, des échanges électriques incessants, tout semblables à ceux que subissent les gaz dans les tubes à effluves.

Ces échanges ont également lieu, quoique d'une façon un peu différente, entre le sol et les couches d'air les plus voisines. Dès lors, et cette prévision est vérifiée par mes expériences, les mêmes effets chimiques doivent se reproduire, c'est-à-dire la fixation de l'azote sur les matières

organiques en suspension dans l'air ou en contact avec les couches aériennes, dont la tension électrique varie incessamment. La petitesse des effets est alors compensée par leur durée et par l'étendue des surfaces influencées. Je poursuis mes expériences à cet égard, avec d'autant plus de soin que cette fixation d'azote paraît jouer un rôle capital dans la fertilisation du sol, dans la théorie des jachères et dans celle du développement des plantes et des produits de l'agriculture. Comme elle est corrélative des variations de la tension électrique, il est nécessaire d'étudier celle-ci d'une façon plus méthodique qu'on ne l'a fait jusqu'à ce jour, l'importance de cette étude ayant été plutôt pressentie d'une manière obscure que systématiquement démontrée.

Je sais que l'on publie dès à présent dans les tableaux des observatoires météorologiques certaines indications numériques sur l'état électrique de l'atmosphère; mais ces indications relatives à un point isolé, quelque méritoires qu'elles soient, ne sont pas suffisantes pour définir l'état de l'atmosphère lui-même sur une certaine étendue. Ce qu'il faudrait faire, d'après la théorie moderne formulée par M. Thomson, et que M. Mascart a si nettement exposée dans son *Traité d'électricité statique* (à la fin du second volume), ce serait mesurer le potentiel ou tension électrique relative, par un ensemble d'observations simultanées, effectuées dans une série de points convenablement choisis, sur une surface terrestre libre d'une certaine étendue, et en opérant en outre à diverses hauteurs sur chacune des verticales qui passent sur ces points. On pourrait ainsi construire les surfaces de niveau électrique dans une certaine étendue de la superficie terrestre. En répétant ces observations pendant quelques années, à des intervalles de temps suffisamment rapprochés, sur une surface couverte de végétation et dont on analyserait à

mesure, si faire se pouvait, la richesse en azote dans le sol et dans ses produits, avant, pendant et après l'expérience, en y joignant des expériences simultanées relatives à la fixation de l'azote sur des produits chimiques définis, dans des conditions analogues à celles de mes essais, on acquerrait certainement des données essentielles relativement aux conditions de la fertilisation spontanée des terrains, par suite de la fixation de l'azote atmosphérique.

Jusqu'ici je n'ai guère eu l'habitude de proposer des plans d'expériences sans les exécuter moi-même ; mais ceux-ci exigent le concours réglementé d'un grand nombre de personnes, tel qu'on peut seulement le réaliser dans un observatoire : c'est ce qui fera excuser, je l'espère, la suggestion que je viens soumettre aux savants distingués qui s'occupent de Météréologie et qui s'efforcent de rechercher les relations entre leur science et l'agriculture.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

ABSORPTION DE L'HYDROGÈNE LIBRE PAR L'INFLUENCE DE L'EFFLUVE ;

PAR M. BERTHELOT.

---

1. L'hydrogène pur est absorbé par les matières organiques sous l'influence de l'effluve ; il l'est même plus rapidement que l'azote.

Benzine. — 1 centimètre cube de benzine a absorbé ainsi 250 centimètres cubes d'hydrogène, soit 2 équivalents environ, ou plus exactement 1,9, avec formation d'un polymère de $C^{12}H^{8}$,

$$n(C^{12}H^{6} + H^{2}) = (C^{12}H^{8})^{n}.$$

Le produit formé retenait encore un peu de benzine inaltérée. Après l'évaporation spontanée de celle-ci à l'air, il

reste une substance solide, résineuse, analogue à un vernis desséché, douée d'une odeur forte et désagréable. Chauffée dans une petite cornue, elle se boursoufle sans fondre et se décompose, avec reproduction d'une trace de benzine, d'un premier liquide, soluble sans résidu dans l'acide nitrique fumant et dans l'acide sulfurique fumant (ce dernier ne dégage pas d'acide sulfureux et fournit un acide conjugué entièrement soluble dans l'eau); puis vient un liquide pyrogéné plus épais, et il reste dans la cornue une substance charbonneuse très-abondante, encore hydrogénée.

2. *Térébenthène.* — L'essence de térébenthine a absorbé de même, pour $C^{20}H^{16}$, jusqu'à 2, 5 équivalents d'hydrogène, avec formation de produits résineux, presque solides et polymérisés.

L'essence de térébenthine, mélangée d'eau et soumise à l'effluve, en présence de l'hydrogène, n'a pas fourni d'hydrate.

3. Le *carbone pur*, soumis à l'action de l'effluve dans une atmosphère d'hydrogène, n'a fourni ni acétylène sensible ni aucun autre carbure gazeux.

4. *Acétylène.* — L'acétylène, mélangé avec 2 fois son volume d'hydrogène, s'est condensé à peu près comme l'acétylène pur dans les expériences de M. Thenard; cependant un certain volume d'hydrogène, un cinquième environ de celui de l'acétylène, a disparu simultanément.

5. J'ai été conduit, à cette occasion, à répéter les remarquables expériences de notre éminent confrère avec l'acétylène pur, et j'ai pu en vérifier toute l'exactitude : je demande la permission d'y ajouter quelques détails. Le composé brun condensé qui se forme est sensiblement un polymère $(C^4H^2)^n$; car le résidu gazeux (privé de l'excès d'acétylène) s'élevait seulement à 2 centièmes de l'acétylène primitif. 100 volumes de ce résidu renfermaient 4 d'éthylène, 4 d'hydrure d'éthylène et plus de 90 d'hydrogène.

Le polymère solide, chauffé en couche mince dans une atmosphère d'azote, se décompose brusquement et *avec dégagement de chaleur :* circonstance qui le distingue de tous les autres polymères connus de l'acétylène. Il donne par là naissance à une petite quantité de styrolène (exempt de benzine, ce qui est remarquable), à un carbure goudronneux peu volatil, à un résidu charbonneux encore hydrogéné, enfin à un gaz pyrogéné, dont le volume représentait, dans mon essai, 2 centièmes seulement du volume de l'acétylène condensé. Ce gaz, sur 100 volumes, fournit :

C^4H^2 acétylène régénéré.......	4
C^4H^4 éthylène...............	8
C^8H^6 crotonylène ou analogue.	20
C^4H^6 hydrure d'éthylène......	14
H^2 hydrogène.............	54

Dans d'autres essais, j'ai observé le polymère liquide signalé par M. Thenard; composé qui renferme un carbure dont les réactions sont celles du styrolène, auquel il paraît identique.

6. J'ai également répété les expériences de M. Thenard et celle de M. Brodie sur la réaction entre l'*oxyde de carbone et l'hydrogène*. Non-seulement il se forme, conformément à leurs indications, un produit solide, que j'ai trouvé voisin de la formule $(C^4H^3O^3)^n$

$$5CO + 3H = CO^2 + C^4H^3O^3;$$

le gaz excédant contient de l'acide carbonique, une trace d'acétylène, et quelque peu d'un carbure forménique, tel que C^2H^4, ou plutôt $C^4H^6 + H^2$.

7. L'*acide carbonique et le formène*, à volumes égaux, se condensent aussi, comme l'a découvert M. Thenard, en formant un produit caramélique insoluble : j'y ai observé la présence d'une trace d'acide butyrique. Le résidu gazeux contenait un peu d'acétylène et une forte dose d'oxyde de

carbone : circonstance qui montre que la réaction est plutôt une oxydation du formène (accompagnée de condensation) qu'une combinaison immédiate de ce gaz avec l'acide carbonique. Mais je n'insiste pas davantage sur ces expériences, dont les résultats sont trop compliqués pour se prêter à une analyse exacte, dans l'état présent de nos connaissances.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

SUR LA FORMATION ET LA DÉCOMPOSITION DES COMPOSÉS BINAIRES PAR L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

---

1. *Ammoniaque.* — On sait depuis longtemps que l'azote et l'hydrogène éprouvent, sous l'influence de l'étincelle électrique, un commencement de combinaison. Toutefois, la proportion d'ammoniaque formée est si faible qu'elle ne se traduit pas par un changement de volume. Mais il suffit d'introduire dans les gaz, parfaitement desséchés (au moyen de la potasse solide récemment fondue), une bulle de gaz chlorhydrique pour voir se produire d'abondantes fumées, ainsi que l'a montré M. H. Sainte-Claire Deville. Cette réaction est tellement sensible qu'elle accuse jusqu'à $\frac{1}{1000}$ de milligramme d'ammoniaque, comme je m'en suis assuré en opérant sur quelques centimètres cubes. Opère-t-on l'action de l'étincelle en présence de l'acide sulfurique étendu, de façon à absorber à mesure l'ammoniaque, il est facile d'en recueillir une dose considérable, au bout d'un temps suffisant.

Je n'ai pu trouver l'auteur de cette expérience; mais elle figure déjà dans la première édition du *Traité de Chimie* de M. Regnault, imprimée en 1846, et elle remonte à une époque plus ancienne. Elle a été souvent répétée dans ces dernières années. Le seul fait sur lequel je veuille

insister ici, après M. Deville, c'est l'existence d'une limite sensible de combinaison entre l'azote et l'hydrogène, limite identique, ou plutôt du même ordre de petitesse que celle de la décomposition de l'ammoniaque par l'étincelle en azote et hydrogène.

M. Chabrier et M. Thenard ont reconnu que la formation de l'ammoniaque a lieu aussi en soumettant à l'effluve un mélange d'azote et d'hydrogène. J'ai cherché à mesurer la limite de cette réaction. Elle est beaucoup plus élevée qu'avec l'étincelle. Dans les conditions où je me suis placé, la proportion du gaz ammoniac formé s'élevait à 3 centièmes environ avec le mélange normal d'azote et d'hydrogène, au lieu de quelques cent-millièmes.

J'ai vérifié que la décomposition du gaz ammoniac par l'effluve, dans les mêmes conditions d'appareil et de tension électrique, tend précisément vers la même limite : 3 centièmes (c'est-à-dire 6 centièmes du gaz primitif); cette identité des deux limites produites par les actions inverses de l'effluve, dans les mêmes conditions ([1]), m'a paru un fait important à constater, aussi bien que la diversité entre l'action de l'effluve et celle de l'étincelle.

2. *Protoxyde d'azote*. — Après quelques heures d'effluve, ce gaz est en grande partie décomposé en azote libre et oxygène, dont une portion reste libre, une autre portion (et la plus forte) ayant été absorbée par le mercure. Mais il ne se forme aucun autre oxyde de l'azote, et aucune portion sensible de ce gaz ne demeure fixée sur le mercure.

3. *Bioxyde d'azote*. — Une portion de l'azote devient libre; une autre portion, et très-notable, concourt à former du protoxyde d'azote : ce qui prouve que le bioxyde d'azote tend à se décomposer d'abord en protoxyde d'azote et oxygène, précisément comme il arrive, d'après mes expé-

---

([1]) Peut-être les limites changeraient-elles si l'on opérait sous des tensions très-différentes : c'est un point à vérifier.

riences ([1]), sous l'influence de la chaleur ou sous l'influence de l'étincelle. Cet oxygène, réagissant à son tour sur l'excès de bioxyde, développe de la vapeur nitreuse, qui attaque le mercure en formant les produits ordinaires.

4. *Hydrogène sulfuré.* — Ce gaz s'est décomposé en hydrogène, polysulfure d'hydrogène et soufre libre, suivant la formule

$$8HS = 7H + HS^x + (8 - x)S.$$

On voit apparaître ici la tendance du métalloïde à former avec l'hydrogène un produit condensé.

5. *Hydrogène sélénié.* — L'hydrogène sélénié se comporte de même, la majeure partie de l'hydrogène devenant libre, mais une portion formant un polyséléniure.

6. *Hydrogène phosphoré.* — Il s'est décomposé assez nettement en hydrogène et en sous-phosphure jaune, d'après l'équation

$$2PH^3 = 5H + P^2H.$$

7. Les *fluorures de bore* et de *silicium*, le *chlore* et le *brome* gazeux n'ont éprouvé aucun changement.

L'effluve d'une très-puissante bobine de Ruhmkorff donne lieu à des apparences toutes spéciales dans quelques-uns de ces gaz. Ainsi il se produit dans le chlore sec des décharges assez intenses pour être lumineuses, dans un endroit peu éclairé. Au lieu d'offrir la lueur diffuse et intermittente, très-visible pendant la nuit, qui la caractérise dans la plupart des gaz, l'effluve dans le chlore donne lieu à des traînées de lumière verdâtre, sortes d'étincelles molles, si je puis m'exprimer ainsi, qui semblent indiquer un mode de conductibilité tout particulier. Le fluorure de silicium manifeste des phénomènes analogues, avec cette différence que les traînées de lumière sont rosées et d'une douceur d'aspect extraordinaire. Ces ap-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 198.

parences sont déjà fort visibles le jour, je le répète, dans un lieu mal éclairé.

8. *Acide sulfureux.* — Un dixième du gaz a été trouvé décomposé en oxygène libre et soufre (insoluble dans le sulfure de carbone).

9. *Cyanogène.* — Formation rapide de paracyanogène.

10. *Oxyde de carbone.* — J'ai reproduit le sous-oxyde de carbone brun, découvert par M. Brodie. Dans mes expériences, comme dans certaines de celles du savant anglais, ce corps répondait à la formule C^8O^6, qui diffère de l'acide tartrique par les éléments de l'eau

$$C^8H^6O^{12} - 3H^2O^2 = C^8O^6.$$

Sa formation était représentée par la formule (vérifiée par mes analyses)

$$5C^2O^2 = C^2O^4 + C^8O^6.$$

C'est un corps amorphe, extractif, très-soluble dans l'eau et l'alcool absolu, insoluble dans l'éther, doué d'une réaction acide. Il forme avec l'azotate d'argent (sans le réduire), avec l'acétate de plomb, avec l'eau de baryte, des précipités bruns et amorphes. Il rappelle les acides bruns que l'on obtient en oxydant à basse température et par voie humide les diverses espèces de charbons et le carbone pur qui en dérive (ce Recueil, 4e série, t. XIX, p. 405 et 413).

Le sous-oxyde de carbone, chauffé vers 300 à 400 degrés dans une atmosphère d'azote, se décompose, en produisant volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone (c'est-à-dire les éléments de l'acide oxalique anhydre, C^4O^6), et un nouvel oxyde brun foncé, $C^{16}O^6$,

$$3C^8O^6 = 2(C^2O^4 + C^2O^2) + C^{16}O^6,$$

oxyde décomposable à son tour par une plus forte chaleur avec formation d'un charbon encore oxygéné. Ce progrès graduel dans la décomposition des oxydes de carbone rap-

pelle celui de la destruction pyrogénée des carbures d'hydrogène et des oxydes métalliques.

11. Le *formène*, C^2H^4, l'*éthylène*, C^4H^4, l'*hydrure d'éthylène*, C^4H^6, fournissent à la fois de l'acétylène, C^4H^2, (en petite quantité comme toujours), de l'hydrogène libre, et des carbures polymériques et résineux.

Avec le *formène*, les produits offrent une remarquable odeur d'essence de térébenthine; mais la proportion de matière liquide était trop faible pour être recueillie.

Avec l'*éthylène*, on obtient le produit liquide signalé par M. Thenard, et dont la composition répondait, dans mes essais, aux rapports $C^{20}H^{16,6}$, à peu près comme celle de certaines huiles de vin. Il se forme en même temps un peu d'hydrure d'éthylène.

Avec l'*hydrure d'éthylène* pur, on obtient d'ailleurs réciproquement un peu d'acétylène et d'éthylène.

Entre ces carbures d'hydrogène, sous l'influence de l'effluve électrique, aussi bien que sous l'influence de la chaleur (ce Recueil, 4e série, t. XVI, p. 152), il tend à se développer un équilibre, troublé par les phénomènes de condensation. Les quatre hydrures de carbone fondamentaux, c'est-à-dire :

Le formène........................	C^2H^4
Le méthyle ou hydrure d'éthylène	$(C^2H^3)^2$
L'éthylène........................	$(C^2H^2)^2$
L'acétylène ou protohydrure.........	$(C^2H)^2$
Joints à l'hydrogène................	H^2

constituent des systèmes tels que la présence de l'un quelconque de ces hydrures entraîne la formation de trois autres.

12. Les gaz qui renferment trois éléments donnent des résultats plus compliqués. Avec l'*éther méthylique*, $(C^2H^3O)^2$, on voit apparaître, au bout d'une demi-heure, de l'acétylène et de l'acide carbonique.

L'*éther méthylchlorhydrique* a produit au début (après une demi-heure) de l'acide chlorhydrique (10 pour 100) et de l'acétylène, outre un carbure analogue à l'hydrure d'éthylène et des produits condensés, c'est-à-dire que les choses se sont passées comme si l'éther méthylchlorhydrique s'était décomposé d'abord en méthyle (hydrure d'éthylène) et chlore :

$$2\,C^2H^3Cl = (C^2H^3)^2 + Cl^2;$$

le chlore ayant aussitôt attaqué une portion de méthyle pour le ramener à l'état d'un carbure moins hydrogéné, l'acétylène :

$$2\,Cl^2 + (C^2H^3)^2 = (C^2H)^2 + 4\,HCl.$$

Une portion de l'acétylène lui-même éprouve à mesure les condensations ordinaires. Cependant, en prolongeant l'action de l'effluve, la proportion des produits condensés a augmenté, l'acide chlorhydrique a disparu, sauf une trace; l'acétylène a aussi disparu, en laissant de l'hydrogène presque pur. En même temps il s'est formé du sesquichlorure de carbone et des produits chlorés, qui tiraient leur chlore, au moins en partie, de l'acide chlorhydrique primitivement régénéré. Je n'ai pas poussé plus loin ces essais.

13. En résumé, l'action de l'effluve, comme celle de l'étincelle, tend à résoudre les gaz composés dans leurs éléments, avec production de phénomènes d'équilibre, dus à la tendance inverse de recombinaison.

Cette similitude d'effets n'a rien qui doive surprendre, l'effluve représentant en quelque sorte la dissémination de l'étincelle ordinaire en des milliers de décharges, dont chacune est trop faible pour fournir un trait de lumière; mais leur ensemble produit dans l'obscurité une lueur très-visible; l'analyse spectrale, autant qu'elle est possible avec un si faible éclairage, indique que les raies de

cette lumière sont les mêmes pour l'effluve que pour l'étincelle ordinaire. Chacune de ces décharges semble s'opérer de molécule à molécule dans le gaz électrisé, c'est-à-dire qu'elle parcourt un intervalle bien plus petit que l'étincelle : la durée de chaque décharge isolée produite par effluve doit être dès lors bien plus courte que la durée de l'étincelle, en même temps que la masse de matière influencée est plus faible : circonstances qui me paraissent fort importantes pour expliquer la différence des effets observés.

En effet, dans le cas de l'effluve, une portion des éléments s'unit au composé lui-même pour former des produits condensés, soustraits, par l'extrême brièveté de la décharge, et par leur fixité même (qui les élimine au sein du milieu gazeux), à une destruction ultérieure; tandis que la durée plus longue de l'étincelle et de l'échauffement qu'elle provoque, sur une masse de matière d'ailleurs plus considérable, s'oppose en général à la formation des produits condensés. Rappelons cependant que, d'après mes expériences, dans la décomposition du formène par l'étincelle (ce Recueil, 4e série, t. XVIII, p. 158), un dixième environ de ce gaz se change en carbures condensés.

En principe, les deux réactions de l'effluve et de l'étincelle sont les mêmes; mais la durée inégale de l'échauffement paraît la cause des variations observées.

SIXIÈME MÉMOIRE.

APPAREILS DESTINÉS A FAIRE AGIR L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE SUR LES GAZ;

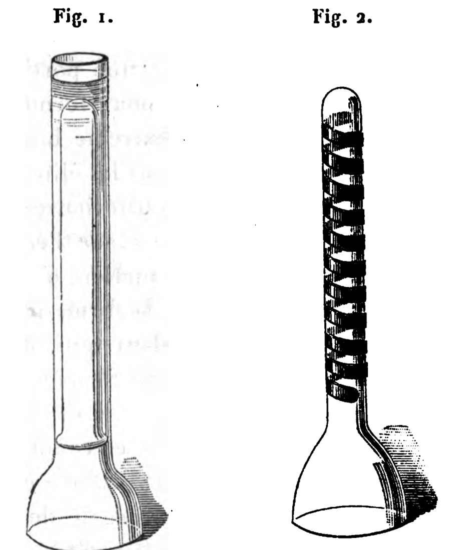
PAR M. BERTHELOT.

Les appareils que j'ai employés pour étudier l'absorption de l'azote par les composés organiques, et plus généralement

les réactions des gaz provoquées sous l'influence de l'effluve électrique, sont de simples éprouvettes, disposées de façon à permettre l'introduction, l'extraction et la mesure rigoureuse des gaz sur la cuve à mercure, le tout aussi nettement et facilement qu'avec des éprouvettes à gaz ordinaires.

L'appareil que j'emploie le plus communément est formé de deux tubes de verre distincts (¹) : 1° un tube bouché très-mince, élargi à sa partie inférieure et formant éprouvette.

Fig. 1. Fig. 2.

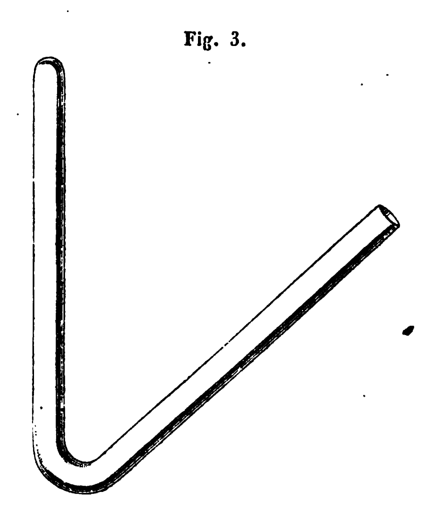


Ce tube offre deux dispositifs différents : ou bien il est enveloppé d'un liquide conducteur (eau acidulée), maintenu dans un réservoir de verre extérieur et soudé par en bas avec le tube éprouvette (*fig.* 1).

(¹) M. Alvergniat construit cet appareil avec son habileté ordinaire. Le tube de la *fig.* 1 offre surtout des difficultés de construction, parce qu'il exige l'assemblage de trois pièces de verre soudées sur la même circonférence. On doit employer du verre ordinaire et non du cristal dans ces constructions, le cristal conduisant jusqu'à un certain point l'électricité.

Ou bien il est simplement entouré d'un mince ruban de platine, disposé en spirales sur sa surface extérieure (*fig.* 2); ce ruban est fixé avec de la gomme. Cette disposition convient surtout quand on opère avec des tensions électriques moyennes. Avec les grandes tensions, il faut recourir au réservoir de verre extérieur, le tube étant trop exposé à être percé quand on emploie la spirale. Cet accident arrive également et bien plus facilement, lors-

Fig. 3.



qu'on remplit le réservoir extérieur du tube 1 ou le tube 3 avec du mercure, au lieu d'eau acidulée.

Dans un cas comme dans l'autre, toute la surface de verre en contact avec l'atmosphère est soigneusement enduite de gomme laque.

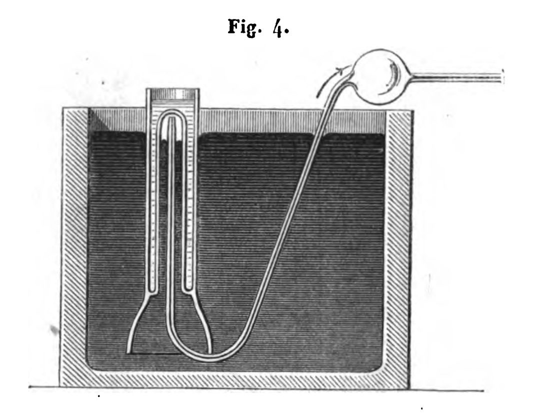
2° Un tube en V, d'un diamètre à peine moindre que celui du tube-éprouvette, disposé de façon à pouvoir y être introduit presque à frottement : ce tube est fermé à l'une de ses extrémités (*fig.* 3); on le remplit d'acide sulfurique étendu.

Le tube-éprouvette est posé sur une grande cuve à mer-

cure et l'on en évacue l'air à l'aide d'un siphon capillaire renversé, placé à l'avance, et par lequel le gaz s'échappe, tandis qu'on enfonce le tube verticalement. On aspire au besoin avec la bouche pour terminer l'évacuation (*fig.* 4).

Cela fait, on soulève le tube-éprouvette, on enlève le siphon ; on introduit les gaz sur lesquels on veut opérer, après les avoir mesurés dans une éprouvette graduée, avec les précautions ordinaires. Le volume en est réglé d'après

Fig. 4.



la capacité du tube-éprouvette, diminuée de celle de la portion verticale du tube en V. Il faut aussi, s'il y a lieu, tenir compte de l'augmentation de volume produite par la décomposition.

On fait alors passer dans l'intérieur du tube-éprouvette la partie bouchée du tube en V, préalablement remplie d'eau aiguisée d'acide sulfurique. Puis, tenant de la main gauche le tube-éprouvette, on introduit avec la main droite, sous le mercure, une petite cuvette en porcelaine, pareille à celles que l'on a coutume d'employer pour les dosages d'azote ; on la fait passer sous le tube-éprouvette, tenu verticalement, et l'on enlève le tout, de façon à isoler le tube-éprouvette disposé sur la cuvette, conformément à la *fig.* 5. On l'y maintient à l'aide de la mâchoire en bois

d'un support de Gay-Lussac, que l'on n'a pas représenté pour ne pas compliquer les figures.

Ce support maintient en même temps, appliquée contre le ruban de platine de la *fig.* 5, une lame mince de platine, fixée à l'extrémité d'un fil métallique qui communique avec un des pôles d'une très-grosse bobine Ruhmkorff; tandis que l'autre pôle est fixé à un deuxième fil qui s'enfonce dans l'eau acidulée du tube en V.

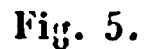
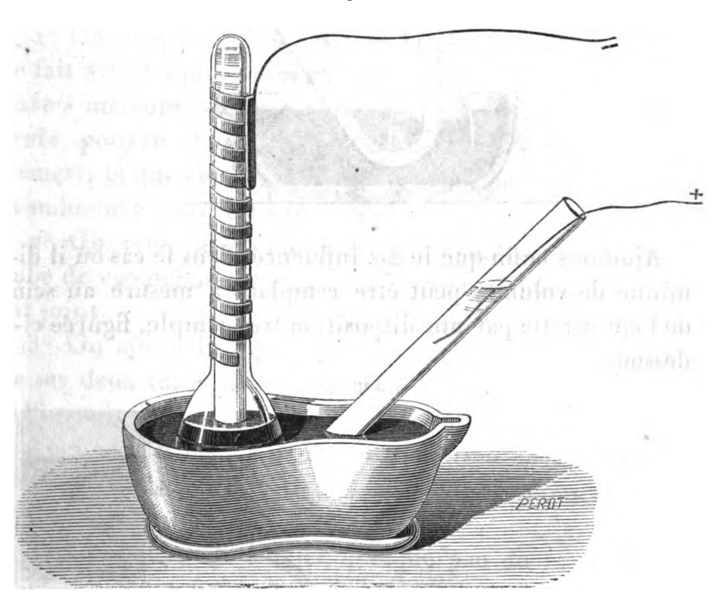


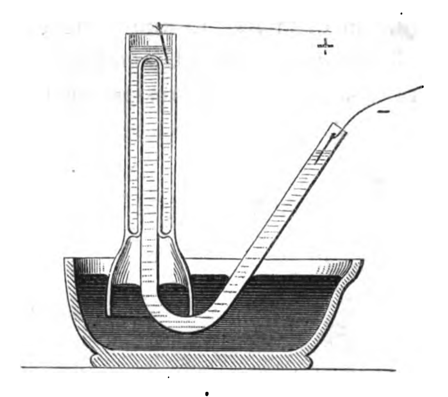
Fig. 5.



Si l'on employait le tube de la *fig.* 6, au lieu du tube à ruban, la marche de l'opération serait précisément la même, si ce n'est qu'il faudrait prendre bien garde d'introduire du mercure dans l'espace cylindrique qui enveloppe le tube-éprouvette, cet accident exposant à une rupture presque immédiate des tubes par l'étincelle. Le tube-éprouvette une fois en place, on verse dans l'espace

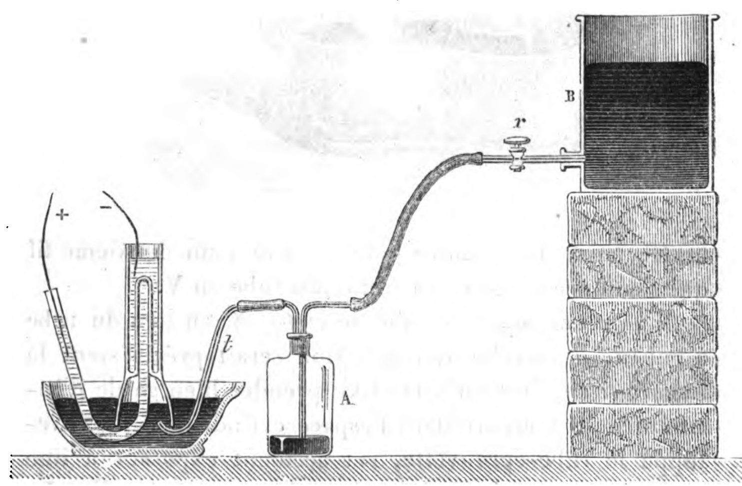
cylindrique de l'eau acidulée, où l'on plonge la lame métallique.

Fig. 6.



Ajoutons enfin que le gaz influencé, dans le cas où il diminue de volume, peut être remplacé à mesure au sein de l'éprouvette par une disposition très-simple, figurée ci-dessous :

Fig. 7.



A est un flacon rempli avec le gaz sur lequel on expé-

rimente; il est fermé par un bouchon de liége, muni de deux tubes épais, capillaires intérieurement, dont l'un ajusté par un caoutchouc avec un tube semblable, recourbé à l'extrémité et qui s'engage sous la cuvette de mercure; l'autre est ajusté par un caoutchouc d'étroit calibre avec le robinet d'un réservoir de mercure placé en B.

Tout étant préparé, on procède de la manière suivante :

1° On remplit le flacon A avec le gaz pur, opération qui se fait avec les précautions ordinaires, soit sur une grande cuve à mercure, soit par déplacement. Ce flacon est d'ailleurs pourvu d'un second bouchon de verre, rodé à l'émeri, et qui permet de le clore, avant de l'enlever de la grande cuve pour le mettre en place.

2° On remplit de mercure, par écoulement, le long tube de caoutchouc et le tube de verre capillaire auquel il est joint.

3° On ajuste brusquement le bouchon de liége, muni de ses deux tubes, sur l'orifice du flacon A, qu'on ouvre à l'instant même en enlevant l'autre bouchon de verre. Au besoin, on fait cette double opération sous la grande cuve à mercure, si l'on tient à prévenir absolument toute rentrée d'air.

4° On fait alors écouler quelque peu de mercure du réservoir, en tenant dans l'air l'extrémité du tube recourbé *t*, afin de remplir ce tube capillaire avec le gaz étudié.

5° Cela fait, on ferme le robinet *r* du réservoir et l'on plonge l'extrémité du tube à dégagement sous la cuvette, de façon à pouvoir dégager à volonté le gaz dans le tube à effluve.

Tout étant ainsi réglé et ajusté, on donne l'effluve. On emploie à cet effet une bobine Ruhmkorff, la plus grosse qu'il soit possible, en la faisant marcher à l'aide de cinq ou six grands éléments Bunsen. Si l'on voulait en em-

ployer davantage, on serait exposé à percer le verre des tubes : accident presque inévitable lorsqu'on emploie plus de huit grands éléments.

En se contentant de cinq ou six éléments, les appareils marchent bien; les étincelles extérieures sont rares, pourvu qu'on conserve de bonnes distances entre toutes les parties conductrices de l'appareil, telles que : surface libre du liquide contenu dans le tube en V, mercure de la cuve, extrémités du ruban de platine, etc. Il faut surtout éviter toute humidité extérieure déposée sur les appareils.

L'effluve qui se produit ainsi est silencieuse et invisible au grand jour; mais, la nuit, le tube ou, pour mieux dire, l'espace annulaire qui renferme le gaz influencé apparaît illuminé d'une lueur phosphorescente, dont les alternatives peuvent être aperçues en tournant rapidement la tête; elles correspondent avec les interruptions de l'appareil Ruhmkorff.

ACTION DES HYDRACIDES SUR LES ACIDES SÉLÉNIEUX ET TELLUREUX,

ÉTUDE DES COMBINAISONS QUI EN RÉSULTENT;

PAR M. ALFRED DITTE.

Les hydracides agissent sur les acides sélénieux et tellureux avec une extrême énergie, et ils se combinent avec eux en plusieurs proportions. Ces combinaisons sont intéressantes; car, faciles à produire, elles se décomposent avec une facilité extrême, et leur décomposition présente un double intérêt : d'un côté, elle offre une fois de plus la vérification expérimentale des lois de la dissociation; de l'autre, elle met nettement en évidence la relation intime

qui existe entre les propriétés générales d'un composé et celles des corps qui le constituent. C'est ainsi que nous trouverons les combinaisons formées par l'acide chlorhydrique bien plus stables que celles qui contiennent de l'acide bromhydrique, et que celles-ci le seront à leur tour plus que celles dans lesquelles l'acide iodhydrique entre comme élément. D'autre part, nous verrons les différences qui existent entre les acides sélénieux et tellureux se retrouver dans leurs combinaisons avec ces mêmes hydracides.

ACIDE SÉLÉNIEUX.

I. *Acide sélénieux et acide chlorhydrique.* — Lorsqu'on fait passer sur de l'acide sélénieux anhydre un courant d'acide chlorhydrique gazeux, ce gaz est rapidement absorbé avec dégagement d'une quantité considérable de chaleur, et bientôt l'acide sélénieux est transformé en un liquide clair, légèrement ambré, qui constitue une combinaison à équivalents égaux des deux acides. L'opération est des plus simples : on place l'acide sélénieux dans un petit ballon bien sec fermé par un bouchon de caoutchouc muni de deux tubes, l'un, plus long, qui amène l'acide chlorhydrique, l'autre, plus court, qui livre passage à l'air et au gaz en excès. Afin d'éviter toute trace d'humidité dans l'appareil, le ballon est placé entre deux petits flacons laveurs contenant de l'acide sulfurique concentré, que l'acide chlorhydrique doit traverser avant d'entrer dans le ballon ou d'en sortir; enfin le ballon est placé dans un vase que l'on peut remplir d'eau ou d'un mélange réfrigérant. L'appareil étant ainsi disposé, on arrête le courant d'acide chlorhydrique dès que l'on voit apparaître dans le liquide quelques paillettes cristallisées; on chauffe alors le ballon à 20 degrés, température suffisante, comme on le verra plus loin, pour détruire ces cristaux sans altérer le liquide, qui reste alors à l'état de pureté. C'est une combinaison des

deux acides représentés par la formule SeO^2, HCl, et qui contient :

	Acide sélénieux.	Acide chlorhydrique trouvé.	Acide chlorhydrique calculé.
1...........	5,748	3,774	3,766
2...........	5,295	3,459	3,471
3...........	11,140	7,305	7,300

Soumis à l'action de la chaleur, ce liquide se décompose en acide chlorhydrique, qui se dégage, et en acide sélénieux. Cette décomposition suit les lois de la dissociation d'une manière remarquable et la tension de l'acide chlorhydrique dégagé est parfaitement fixe pour une température déterminée. On mesure ces tensions avec facilité en remplaçant le bouchon qui ferme le ballon contenant la matière par un autre ne portant qu'un seul tube muni d'un robinet, que l'on relie à une machine pneumatique à mercure; on peut alors laisser la tension s'établir à une température donnée, enlever de l'acide chlorhydrique ou en introduire un excès, tout en chauffant plus ou moins le ballon, et l'on trouve, pour les différentes valeurs de la tension de dissociation aux diverses températures, les nombres du tableau suivant :

Température.	Tension en millimètres.
10°	0
30	15
40	48
55	142
75	313
76	338
100	664
118	1012

La construction géométrique de ces résultats donne, pour la représentation graphique des phénomènes, une courbe parfaitement régulière (*Pl. I, fig.* 1, la courbe

rapportée à Ox, Oy), dont l'équation empirique, réduite à trois termes, est

$$y = -0,23116130\,x + 0,008829862\,x^2 + 0,000001076\,x^3.$$

Les coefficients ont été calculés en se servant des observations à 30, 76 et 118 degrés; y s'annule quand $x = 26°$, de sorte qu'à toute température plus basse le composé est stable. La tension de dissociation atteint la valeur 760 millimètres de la pression atmosphérique moyenne à 106 degrés.

Si, quand le composé liquide SeO^2, HCl est formé, on continue à faire passer le courant d'acide chlorhydrique, ce gaz est encore absorbé et rapidement; on voit alors apparaître au sein du liquide des paillettes cristallines qui le troublent, le remplissent bientôt et le transforment enfin en une masse solide jaune clair, cristallisée, qui durcit peu à peu à mesure qu'elle absorbe davantage de gaz; aussi bientôt cette absorption devient-elle difficile et lente, et il faut attendre longtemps pour que la saturation soit complète. Ainsi, tandis que 6 grammes d'acide sélénieux sont transformés en SeO^2, HCl au bout d'une heure environ, il faudra un temps 10 fois plus considérable pour que la même matière, devenue solide, cesse d'augmenter de poids. Elle contient alors :

	Trouvé.	Calculé.
Acide sélénieux	43,11	43,27
Acide chlorhydrique	56,89	56,73
	100,00	100,00

ce qui lui assigne la formule SeO^2, 2HCl.

Ce second composé est solide, jaune clair et cristallisé en paillettes brillantes : comme le précédent, il se dissout sans décomposition apparente dans une quantité d'eau fort petite; mais il ne peut abandonner cette eau même dans une atmosphère d'acide chlorhydrique et au-dessus, d'acide

sulfurique concentré. Sous l'influence de la chaleur, il se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et du SeO^2, HCl qui reste parfaitement pur tant que la température reste inférieure à 26 degrés; les tensions de l'acide chlorhydrique que le composé $SeO^2, 2HCl$ dégage sont bien supérieures à celles que présente aux mêmes températures le composé SeO^2, HCl; aussi, pour obtenir facilement le premier, est-il bon d'empêcher toute élévation de température, et même de maintenir le ballon au milieu d'un mélange réfrigérant. La mesure des tensions de dissociation s'effectue absolument de la même manière que tout à l'heure, et donne les résultats suivants :

Température.	Tensions en millimètres.
— 20°	60
— 18,4	70
0	219
+ 12	418
13,5	447
15,0	483
15,2	506
22,5	672
33,0	995

Ces nombres, traduits en une construction graphique, donnent une courbe qui s'élève beaucoup plus rapidement que la première (*voir* sur la figure la courbe rapportée à O_1X_1, O_1Y_1) et qui a pour équation

$$y = 1,307491\,x + 0,02822255\,x^2 + 0,0001424\,x^3.$$

Les coefficients ont été calculés avec les observations faites à — 20°, à + 15° et + 33°; la tension acquiert la valeur de la pression atmosphérique à 25°, 8 environ; la forme de la courbe montre qu'elle serait nulle au voisinage de — 30°, et que, par conséquent, le second composé n'est stable qu'au-dessous de cette température.

II. *Acide sélénieux et acide bromhydrique.* — L'acide sélénieux anhydre absorbe l'acide bromhydrique gazeux avec une énergie extrême, telle que l'on doit maintenir dans l'eau froide le ballon qui contient la matière, de manière à éviter une élévation de température qui détruirait les corps mis en présence. L'acide sélénieux se transforme bientôt en une masse de paillettes brillantes, gris d'acier, agglomérées entre elles et qui continuent à absorber du gaz. Mais, si, quand la substance paraît bien homogène, on la chauffe doucement à 40 ou 50 degrés, un peu d'acide bromhydrique se dégage, et il reste des paillettes brillantes indécomposables à cette température; elles renferment 2 équivalents d'acide bromhydrique pour 1 d'acide sélénieux. Leur formule est $SeO^2, 2HBr$, comme l'indiquent les nombres suivants :

	Acide sélénieux.	Acide bromhydrique. Trouvé.	Calculé.
1........	2,790	8,110	8,105
2........	2,785	8,114	8,100
3........	4,882	14,200	14,175

Cette combinaison ne dégage pas sensiblement d'acide bromhydrique au-dessous de 55 degrés; mais, si l'on élève davantage la température, elle se détruit non pas seulement en ses deux éléments acides, mais avec décomposition de ces éléments eux-mêmes, en donnant naissance à du brome, du sélénium et de l'eau, et ces derniers en quantité d'autant plus considérable que la température de décomposition est plus élevée. En plaçant la matière dans un tube en V fermé dont on maintient l'une des branches à — 20° pendant qu'on chauffe l'autre à + 120°, il se condense dans la partie froide de l'eau chargée d'acide bromhydrique du brome et un peu de sélénium entraîné; sur les parois et un peu partout, se déposent de belles aiguilles d'acide sélénieux volatilisé. En laissant les deux branches

du tube revenir à la température ordinaire, l'acide bromhydrique dissous dans l'eau s'en dégage pour reformer, avec les aiguilles d'acide sélénieux, une partie du composé SeO^2, 2 HBr, et il reste de l'eau, du brome et du sélénium. Au bout de quelques heures, le brome a disparu; mais on trouve sur les parois de beaux prismes rouge-rubis de bromure de sélénium. Je reviendrai ailleurs sur l'étude de ce composé.

Il ne paraît pas exister, ou tout au moins je n'ai pas pu obtenir une combinaison renfermant moins de 2 équivalents d'acide bromhydrique pour 1 d'acide sélénieux. Quand ce dernier absorbe le gaz, la température s'élève beaucoup dès les premiers instants, et, si on laisse l'échauffement se produire, il y a bientôt décomposition avec séparation de brome et de sélénium. En refroidissant l'appareil, on évite ces inconvénients; mais, quand l'acide sélénieux a disparu tout entier, et même alors qu'il en reste de non attaqué, la quantité d'acide bromhydrique fixée est déjà bien supérieure à celle qui représenterait 1 seul équivalent. Si l'on ajoute alors une quantité d'acide sélénieux telle, que l'on ait en présence des équivalents égaux d'acides, puis qu'on chauffe au bain d'eau vers 45 degrés, le tout fond en un liquide très-foncé, qui ne paraît pas homogène et dans lequel se dissout une partie de l'acide sélénieux; vers 65 degrés, il y a déjà décomposition évidente avec formation d'eau et de sélénium, tout l'acide sélénieux se dissout, mais il cristallise en aiguilles par le refroidissement.

Le composé SeO^2, 2 HBr se dissout dans une très-petite quantité d'eau en donnant une liqueur presque noire; une plus forte proportion de ce liquide le dédouble en acides bromhydrique et sélénieux. A la température ordinaire, il absorbe énergiquement l'acide bromhydrique, et la température s'élève; mais bientôt les cristaux s'agglomèrent en petits noyaux compactes que le gaz pénètre difficilement. L'absorption se ralentit, et, quoique la combinaison conti-

nue à s'effectuer, elle est très-lente; on l'accélère beaucoup en refroidissant le ballon à — 15° environ, et l'on obtient des paillettes brunes et brillantes qui constituent une combinaison nouvelle des deux acides correspondant à la formule 2 Se O², 5 H Br et qui contiennent :

	Acide sélénieux.	Acide bromhydrique.	
		Trouvé.	Calculé.
1.......	2,790	10,148	10,132
2.......	2,785	10,104	10,125
3.......	5,178	18,801	18,831

La chaleur décompose cette combinaison au-dessus de 65 degrés en donnant du brome et du sélénium; mais, à une température inférieure à cette limite, il se dégage de l'acide bromhydrique avec formation de Se O², 2 H Br et aux températures successives on obtient des tensions constantes de dissociation. La mesure de ces tensions ne peut plus s'effectuer à l'aide de la machine à mercure, ce métal décomposant l'acide bromhydrique, et je les ai déterminées de la manière que voici : Le ballon A (*Pl. I*, *fig.* 2), contenant le corps qui se dissocie, est placé dans un bain de température convenable, et il est muni d'un bouchon de caoutchouc portant un tube à robinet de verre *r*, qui est relié à un robinet à trois voies R, également en verre. Celui-ci communique d'autre part à un ballon B de 250 centimètres cubes environ, fermé par un robinet *r'*; enfin la troisième branche de R est mise en relation avec une machine à mercure D, en ayant soin d'interposer un tube C rempli de potasse fondue, de manière à arrêter l'acide bromhydrique au passage sans lui permettre d'arriver jusqu'au mercure de la machine. Les diverses pièces de l'appareil sont reliées entre elles par des tubes épais de caoutchouc; quand on veut mesurer une tension, on porte A à la température voulue *t'*, on fait communiquer par R les ballons A et B, après avoir pesé

d'abord le ballon B vide; l'acide bromhydrique se dégage et B se remplit de ce gaz sous une tension qui est précisément, à t^o, la tension de dissociation correspondante, puis la décomposition s'arrête. On ferme alors r, R, r', on détache B et on le pèse; on le reporte à sa place, on ouvre r, R, r', et l'on fait une nouvelle expérience à t^o ou à une autre température t'^o. Avant de remplacer le ballon B, on peut y avoir fait le vide ou y avoir introduit de l'acide bromhydrique sous une pression déterminée. Si $t' > t$, de l'acide bromhydrique se dégage; si $t' < t$, la matière en réabsorbe; le poids de B varie à chaque opération, et, connaissant la densité de l'acide bromhydrique, on conclut du poids de gaz renfermé dans le ballon la tension qu'il y possède, c'est-à-dire la tension de dissociation de $2\,SeO^2, 5\,HBr$ aux températures considérées. On trouve de cette manière :

Température.	Tensions en millimètres.	
— 6°	108	
0	135	
+ 11	191	
14	209	
30	287	
41	335	
54	404	traces de vapeur de brome.
62	440	»
70	Décomposition, beaucoup de brome en vapeur.	

Ces tensions sont exactement représentées par la courbe

$$y = 5{,}238534281\,x - 0{,}005169946\,x^2 + 0{,}000001267\,x^3,$$

les observations à 11, 30 et 54 degrés ayant servi à calculer les coefficients. Cette courbe est très-sensiblement une ligne droite (*voir* sur la *fig.* 1 la droite rapportée à Ox, Oy); la tension du composé serait nulle à une température voisine de — 26°.

L'étude de ces combinaisons exigeait que l'on disposât d'un courant d'acide bromhydrique pur, facile à régler et à prolonger pendant longtemps; je suis arrivé à me le procurer au moyen du procédé de Laurent, en attaquant la naphtaline par le brome et en adoptant pour l'appareil la disposition suivante (*Pl. I, fig.* 3) :

A est une cornue tubulée remplie jusqu'aux deux tiers de naphtaline bien blanche; elle porte dans sa tubulure une pipette B à double robinet, terminée par un entonnoir. Cette pipette est pleine de brome qui s'écoule plus ou moins vite goutte à goutte par le robinet *r*; l'entonnoir est surmonté d'un petit tube en S renfermant de l'acide sulfurique ou de l'eau, pour empêcher les vapeurs de brome de se répandre dans l'atmosphère. Le brome, en tombant sur la naphtaline, donne des produits de substitution et de l'acide bromhydrique qui se dégage en entraînant un peu de brome en vapeur. Le gaz passe d'abord dans un flacon tubulé C, plein de naphtaline pure et entouré d'eau froide, où il perd le brome entraîné; de là il passe dans une éprouvette à dessécher D, remplie de ponce phosphorique qui retient la naphtaline mécaniquement entraînée. Le gaz qui sort ainsi entièrement pur de l'appareil passe en E sur de l'acide sélénieux refroidi, et l'excès de ce gaz se dissout dans l'eau en H, après avoir traversé un flacon G rempli de ponce phosphorique destinée à prévenir tout accès de la vapeur d'eau dans l'appareil. On obtient ainsi sans la moindre difficulté un courant continu facile à régler, à arrêter ou à prolonger aussi longtemps qu'on le désire, d'acide bromhydrique pur.

III. *Acide sélénieux et acide iodhydrique.* — L'acide iodhydrique attaque l'acide sélénieux à la température ordinaire et même à — 10°, mais la décomposition est immédiate. L'acide sélénieux se colore de suite en brun foncé, et il se forme de l'eau, de l'iode et du sélénium; la matière traitée par l'alcool lui abandonne de l'iode et laisse

comme résidu du sélénium sous forme de poudre noire. Une dissolution d'acide iodhydrique précipite également l'acide sélénieux dissous avec production d'iode et de sélénium pulvérulents.

IV. *Acide sélénieux et acides fluorhydrique et cyanhydrique.* — L'acide sélénieux absorbe ces acides anhydres avec dégagement de chaleur; je me suis borné à constater qu'il y a combinaison sans étudier les produits qui en résultent.

V. *Acide sélénieux et acide sulfhydrique.* — L'acide sélénieux est réduit par l'acide sulfhydrique avec formation d'eau, de soufre et de sulfure de sélénium; j'ai étudié ailleurs avec détails cette réaction. [*Sur la préparation et les propriétés d'un sulfure de sélénium* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* septembre 1871)].

VI. *Acide sélénieux et acide sélénhydrique.* — Une dissolution d'acide sélénieux est décomposée par l'acide sélénhydrique, et, que l'on prenne des liqueurs concentrées ou étendues, maintenues à la température ordinaire ou refroidies, on obtient toujours le même résultat, du sélénium et de l'eau; il ne se forme pas de composé analogue à l'acide pentathionique; quand on a fait passer de l'acide sélénhydrique en excès, la liqueur séparée du sélénium précipité et de l'acide sélénhydrique excédant ne renferme plus de sélénium.

Le précipité de sélénium, que l'on obtient dans une liqueur étendue et froide, est extrêmement léger et volumineux, rouge pâle et brillant; il est à cet état entièrement soluble dans le sulfure de carbone, qu'il colore en rouge faible, et tout ce qui n'est pas rapidement dissous cristallise avec une extrême facilité. Il suffit de mouiller ce volumineux précipité avec un peu de sulfure de carbone, pour qu'au bout de deux ou trois jours il soit entièrement transformé en cristaux rouge-rubis, transparents et très-nets : c'est là un moyen très-commode d'obtenir du sé-

lénium cristallisé par voie humide et en aussi grande quantité qu'on le veut. La dissolution filtrée, abandonnée à l'évaporation lente, donne les mêmes cristaux et parfois de larges lames transparentes rouges, affectant la forme d'un hexagone de plusieurs millimètres de côté, mais tellement minces, qu'on ne peut, sans les briser, les retirer du vase dans lequel la cristallisation s'est effectuée.

L'acide sélénhydrique sec réagit à température peu élevée sur l'acide sélénieux; il se forme de l'eau et un dépôt noir de sélénium.

ACIDE TELLUREUX.

L'acide tellureux peut s'obtenir en chauffant le tellure avec de l'acide azotique, évaporant puis calcinant le produit. Il se présente alors sous la forme d'une matière terreuse, blanche et non cristallisée. On peut dissoudre cette poudre blanche dans l'acide azotique étendu et bouillant, et par refroidissement il se dépose en petits cristaux transparents et brillants, que l'on débarrasse facilement de l'acide azotique interposé; sous ces deux formes, l'acide tellureux se comporte de la même manière avec les hydracides que l'on met en contact avec lui.

VII. *Acide tellureux et acide chlorhydrique.* — L'acide tellureux anhydre absorbe l'acide chlorhydrique avec dégagement de chaleur, et il est bon de maintenir dans l'eau le vase qui le contient, afin d'éviter une trop forte élévation de température; l'acide tellureux se transforme bientôt en une substance brun clair, tandis que l'absorption de l'acide gazeux se ralentit, puis cesse entièrement. L'opération se fait exactement comme dans le cas de l'acide sélénieux et avec le même appareil, et il faut maintenir le ballon à — 10° pour saturer l'acide tellureux d'acide chlorhydrique; la quantité absorbée de celui-ci corres-

pond à la formule

$$2TeO^2, 3HCl.$$

La composition de la matière est en effet la suivante :

	Trouvé.	Calculé.
TeO^2..........	59,06	59,25
HCl..........	40,94	40,75
	100,00	100,00

Une faible élévation de température détruit ce composé en dégageant de l'acide chlorhydrique ; et, quand tout dégagement gazeux a cessé, il reste une combinaison nouvelle qui contient :

	Trouvé.	Calculé.
TeO^2..........	68,18	68,79
HCl..........	31,82	31,21
	100,00	100,00

et qui, par conséquent, répond à la formule TeO^2, HCl.

Quand on chauffe vers 90 degrés le tube qui contient cette substance, il ne se dégage pas d'acide chlorhydrique, la chaleur est sans action ; mais, à partir de ce moment, on voit apparaître des gouttelettes d'eau qui se déposent sur les parties froides du tube. Vers 110 degrés, la matière fond sans changer de couleur en un liquide transparent ; en même temps la quantité d'eau condensée sur les parois augmente, et il s'en produit d'autant plus que l'on élève davantage la température.

En chauffant doucement la matière sur une flamme de gaz, de manière à la porter à 300 degrés environ, la couleur du liquide devient de plus en plus foncée, tandis qu'il se condense de l'eau à la partie supérieure du col du ballon ; en chassant cette eau à mesure qu'elle se forme, on finit par s'en débarrasser tout à fait. On arrête l'opération aussitôt que l'apparition de fumées blanches indique que

ce qui reste dans le ballon commence à se vaporiser; la matière fondue est alors très-foncée, presque noire; par le refroidissement elle se solidifie en une masse cristalline, feuilletée, brun clair. Sous l'influence de la chaleur, la combinaison TeO^2, HCl s'est décomposée avec production d'eau et d'oxychlorure de tellure

$$TeO^2, HCl = TeOCl + HO.$$

La composition de la matière qui reste dans le ballon répond bien à la formule TeO Cl, et son poids, comme celui de l'eau fournie, vérifie bien l'égalité ci-dessus. On trouve par exemple, dans une expérience :

	Trouvé.	Calculé.
TeO^2, HCl employé..	1650	1650
TeOCl restant	1522	1524
HO dégagée	128	126

L'oxychlorure de tellure fond en un liquide fortement coloré qui bout en donnant des vapeurs rouge orangé semblables à celles du brome; les vapeurs, en se condensant le long des parois froides du col du ballon, y déposent des cristaux blancs très-déliés dont la production cesse au bout de quelque temps, pendant qu'il reste au fond du tube une masse liquide très-peu volatile à la température de l'expérience (400 degrés environ). L'eau froide décompose immédiatement les cristaux, en donnant un abondant précipité blanc, soluble à froid dans l'acide azotique étendu. Ces cristaux renferment :

	Trouvé.	Calculé.
Cl............	51,35	52,58
Te............	48,65	47,42
	100.00	100,00

Ils sont formés de bichlorure de tellure $TeCl^2$. Quant à la matière peu volatile qui reste au fond du tube, c'est de

l'acide tellureux insoluble dans l'eau, mais entièrement soluble à chaud dans l'acide azotique étendu. L'oxychlorure de tellure se décompose donc, par l'action de la chaleur, en acide tellureux et bichlorure de tellure

$$2(TeO\,Cl) = TeO^2 + TeCl^2;$$

ainsi donc, lorsqu'on élève sa température, le composé TeO^2,HCl ne se comporte pas comme son analogue SeO^2,HCl. Au lieu de se dédoubler simplement en ses deux éléments acides, il donne de l'eau et de l'oxychlorure de tellure qui, à une température plus élevée, se décompose à son tour comme il vient d'être indiqué.

Quant à la combinaison $2TeO^2, 3HCl$, elle ne paraît pas susceptible d'absorber une nouvelle proportion d'acide chlorhydrique; je n'ai tout au moins pas réussi à préparer avec le tellure l'analogue du composé $SeO^2, 2HCl$, que fournit le sélénium.

VIII. *Acide tellureux et acide bromhydrique.* — Lorsqu'on fait passer un courant d'acide bromhydrique sur de l'acide tellureux anhydre, la combinaison est immédiate à froid; l'acide tellureux se colore en brun foncé, pendant que l'on constate une élévation notable de température. L'expérience se fait absolument comme avec l'acide sélénieux et ici encore il faut prendre garde à éviter un trop fort échauffement de la matière, sans quoi l'on apercevrait bientôt des gouttelettes d'eau, symptôme de décomposition. La quantité d'acide bromhydrique absorbée à la température ordinaire est un peu supérieure à celle qui correspond à un équivalent de ce gaz; mais l'absorption, qui était alors à peu près nulle, recommence quand on abaisse la température. En plongeant le ballon dans un mélange réfrigérant à — 15°, les paillettes cristallines brunes s'agglomèrent; il se produit, comme avec l'acide sélénieux, de petites masses compactes que l'acide bromhydrique ne pénètre qu'avec difficulté, de sorte que ce n'est qu'après quelque temps que

la saturation est complète. La matière se présente alors comme formée de petites paillettes cristallisées brun foncé, presque noires, agglomérées entre elles; elle contient 3 équivalents d'acide bromhydrique pour 2 d'acide tellureux et répond à la formule $2TeO^2, 3HBr$. Sa composition est la suivante :

	Trouvé.	Calculé.
TeO^2	40,21	39,61
HBr	59,79	60,39
	100,00	100,00

Si l'on continue à faire passer le courant d'acide bromhydrique à — 15°, l'acide tellureux n'en absorbe pas davantage dans ces circonstances. Le composé que l'on obtient là correspond exactement à celui que forme l'acide chlorhydrique.

La combinaison $2TeO^2, 3HBr$ se décompose à mesure que la température s'élève, de l'acide bromhydrique se dégage peu à peu. On peut mesurer la tension de ce gaz aux diverses températures à l'aide de l'appareil qui a servi à mesurer les tensions de dissociation des combinaisons d'acide bromhydrique et d'acide sélénieux. En maintenant quelque temps la substance à la température ordinaire et plus rapidement en la chauffant vers 50 degrés, le tiers de l'acide bromhydrique se dégage; il reste alors un nouveau composé inaltérable à cette température, et dont la formule est TeO^2, HBr, car il renferme :

	Trouvé.	Calculé.
TeO^2	49,98	49,69
HBr	50,02	50,31
	100,00	100,00

Lorsqu'on le porte à 70 degrés et aux températures plus élevées, ce composé se décompose; il ne dégage pas d'acide

bromhydrique, mais il se produit de l'eau qui se dépose sur les parties froides du tube et qui est colorée par une petite quantité de brome. En chauffant progressivement jusqu'à 400 degrés environ, la quantité d'eau fournie augmente; elle est toujours colorée par un peu de brome et l'on finit par s'en débarrasser entièrement; il reste alors une matière blanche, légèrement colorée par du brome qui se produit toujours en petite quantité : c'est de l'oxybromure de tellure, provenant de la décomposition de TeO^2, HBr avec élimination d'eau :

$$TeO^2, HBr = TeOBr + HO.$$

Cet oxybromure fond, quand on le chauffe, en un liquide très-foncé dont les vapeurs sont presque noires, et le liquide se prend par refroidissement en longues aiguilles brunes. Les vapeurs déposent sur les parois du tube de petits cristaux jaune clair, et il reste au fond du vase une masse feuilletée et cristalline, très-peu volatile dans les conditions de l'expérience (400 degrés environ) et qui est de l'acide tellureux fondu. L'eau décompose instantanément les cristaux en donnant un précipité blanc, soluble à froid dans l'acide azotique étendu; à chaud il se dégage des vapeurs de brome; ces cristaux contiennent :

	Trouvé.	Calculé.
Te..................	28,17	28,10
Br..................	71,83	71,90
	100,00	100,00

composition qui est celle du bibromure de tellure $TeBr^2$; l'oxybromure se dédouble donc par la chaleur, exactement comme l'oxychlorure en acide tellureux et bromure de tellure

$$2(TeOBr) = TeO^2 + TeBr^2.$$

L'analogie est donc complète entre les composés que les

acides chlorhydrique et bromhydrique donnent avec l'acide tellureux.

IX. *Acide tellureux et acide iodhydrique.* — Lorsqu'on fait arriver sur de l'acide tellureux anhydre et refroidi un courant d'acide iodhydrique sec, il se colore immédiatement en brun presque noir, et le gaz iodhydrique est absorbé avec dégagement de chaleur. Mais le composé qui se produit est très-peu stable, et la quantité d'acide iodhydrique absorbé avant que la décomposition commence, reste inférieure à un équivalent. Pour peu que la température s'élève, il y a formation d'eau et d'iodure de tellure, de sorte qu'on ne peut pas obtenir la combinaison des deux acides à l'état de pureté.

X. *Acide tellureux et acide fluorhydrique.* — L'acide fluorhydrique anhydre est absorbé par l'acide tellureux comme par l'acide sélénieux avec élévation de température; il en est de même quand on opère en présence de l'eau. J'ai constaté la combinaison sans étudier les corps qui se produisent.

L'acide tellureux donne donc, comme on vient de le voir, avec les hydracides des combinaisons qui se rapprochent beaucoup par leur formule de celles que produit l'acide sélénieux dans les mêmes circonstances; mais par leurs propriétés elles en diffèrent d'une manière notable, et l'action de la chaleur sur les deux séries de composés conduit à des résultats différents; pour le même hydracide, l'acide tellureux, moins stable que l'acide sélénieux, donne des combinaisons plus faciles aussi à détruire et en même temps se produisent des composés secondaires (oxychlorure, oxybromure de tellure) qui viennent compliquer le résultat définitif. Ainsi la décomposition des combinaisons SeO^2, HCl; TeO^2, HCl peut se représenter par les équations suivantes :

$$SeO^2, HCl = SeO^2 + HCl,$$
$$2(TeO^2, HCl) = TeO^2 + TeCl^2 + 2HO,$$



et de même pour les composés avec l'acide brombydrique; donc, d'une part, les combinaisons engendrées par un même hydracide présentent des propriétés intimement liées à celles de celui des deux acides qui est combiné avec lui, et, d'un autre côté, les composés produits par ce même acide avec les hydracides différents sont d'autant plus stables que l'hydracide considéré est lui-même plus difficile à décomposer.

SUR UN NOUVEAU MÉTAL, LE GALLIUM;

PAR M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

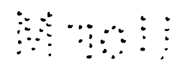
I.

Le gallium est trop récemment découvert pour que son étude soit encore bien avancée. En raison de l'excessive rareté du nouvel élément dans les matières premières examinées jusqu'ici, le temps écoulé depuis la constatation de son existence a été principalement consacré d'abord à la recherche d'un mode pratique d'extraction; puis au traitement, toujours long dans un petit laboratoire, de plusieurs centaines de kilogrammes de minerais; enfin, à une purification d'autant plus compliquée que la manière de se comporter du gallium avec beaucoup de réactifs est encore inconnue.

Je ne puis donc exposer ici qu'une histoire très-incomplète du gallium. Cet aperçu sera néanmoins suffisant, j'espère, pour servir de base aux recherches que d'autres chimistes voudront peut-être entreprendre.

II. — HISTORIQUE.

Depuis que je m'occupe de Chimie, mon attention s'est



toujours portée sur la question philosophique de la classification des éléments. Des rapports intéressants avaient été déjà signalés par plusieurs savants (en particulier par M. Dumas) entre les poids atomiques de certains corps simples et les propriétés qui ont engagé les chimistes à grouper ces corps dans une même famille naturelle.

Je m'attachai à découvrir de nouveaux rapprochements, soit par la comparaison des poids atomiques des éléments, soit par celle de leurs qualités : telles, par exemple, que l'émission à haute température de rayons lumineux de longueurs d'ondes déterminées. Je parvins ainsi à des relations encore inconnues et j'en tirai quelques déductions qui me parurent assez curieuses.

Ces idées furent en partie consignées dans des paquets cachetés, déposés au secrétariat de l'Institut, et j'eus l'honneur de les exposer un peu plus en détail devant quelques chimistes illustres, principalement dans des conversations avec M. Dumas et avec M. Friedel.

Parmi les conclusions que l'on pouvait tirer de mes essais de classifications chimiques, se trouvait la probabilité de l'existence d'éléments inconnus venant remplir les places laissées vides dans les séries naturelles.

Il est clair que la position ainsi occupée dans une famille chimique par un corps hypothétique indique approximativement les propriétés de ce corps.

Cependant les spéculations de ce genre sont toujours entachées d'une certaine indécision. Aussi, malgré l'importance que je ne pouvais m'empêcher d'attribuer aux hypothèses nées de mon imagination, je n'ai pas cru devoir les publier sans les avoir soumises au contrôle de l'expérience et sans avoir tenté des efforts sérieux pour leur faire produire des résultats positifs, qui les confirment en même temps qu'ils permettent de les développer en rectifiant et en fixant les idées.

La perfection actuelle de l'analyse chimique et le soin

avec lequel ont été examinés presque tous les minéraux connus, ne donnent guère l'espérance de trouver de nouveaux éléments, comme cela pouvait se faire autrefois, dans des matières dont ils formeraient une partie constituante essentielle; il faut s'attendre à ne les rencontrer qu'à l'état de faibles traces disséminées au milieu de masses considérables de substances étrangères.

L'incertitude qui règne inévitablement sur les réactions chimiques *exactes* d'un corps hypothétique, défini par sa seule position dans une série naturelle, rend assez problématique un succès uniquement fondé sur l'application directe de ces réactions *calculées d'avance*; car la moindre erreur dans la prévision de l'une d'elles peut rejeter le corps cherché hors de la place analytique que lui assigne la théorie.

La difficulté me parut très-grande. Pour y obvier, j'imaginai une marche particulière de l'analyse minérale, telle qu'une erreur portant, soit sur les propriétés des corps cherchés, soit même sur celles des éléments connus, n'empêcherait pas la réussite finale.

Par son extrême sensibilité, l'analyse spectrale est d'un grand secours dans cet ordre de travaux; mais elle ne constitue cependant pas une partie essentielle et indispensable de ma méthode de recherche; seulement, c'est un merveilleux outil dont il faut utiliser la puissance et au perfectionnement duquel j'ai d'ailleurs consacré de longues années. Je crois que l'examen spectral des quantités si faibles de liquide dans lesquelles j'ai constaté, pour la première fois, l'existence du gallium eût été inabordable avant les modifications que j'ai fait subir aux appareils destinés à produire les spectres électriques. Mes dessins, exécutés *dans des conditions expérimentales bien déterminées,* étaient également indispensables pour me guider au milieu des nombreuses raies que renferment les spectres métalliques.

Ma première tentative de recherche de nouveaux corps

simples remonte maintenant à une quinzaine d'années. A cette époque, je ne possédais pas de laboratoire et je ne disposais que d'instruments tout à fait insuffisants. Cet essai, qui avait porté sur une quantité considérable de matière, dut être abandonné avant son achèvement; la plupart des produits qui en provenaient furent perdus. En 1863, je fis construire mon laboratoire actuel et je m'outillai un peu mieux. Je renouvelai mes tentatives et je fis plusieurs séries de recherches, mais sans aucun succès. Évidemment j'avais alors employé trop peu de matière. Ces expériences ne furent cependant pas entièrement inutiles, car elles me donnèrent l'occasion de compléter et de perfectionner un peu la méthode, à laquelle je continue de travailler dans l'espoir de la publier un jour.

Enfin je me décidai à opérer plus en grand, ainsi que je l'avais fait à l'origine de mes recherches, et, en février 1874, je commençai le traitement de 52 kilogrammes de blende de Pierrefitte, apportée dans ce but en automne 1868.

Le 27 août 1875, entre 3 et 4 heures du soir, j'ai aperçu les premiers indices de l'existence d'un nouvel élément, que j'ai nommé « gallium » en l'honneur de la France (*Gallia*).

Guidé par certaines considérations, j'anticipai un peu, je dois l'avouer, sur la marche rigoureuse de mon analyse méthodique; je prélevai donc, le 27 août, une partie d'un dépôt blanc qui commençait à se former dans l'un de mes produits, au contact de lames de zinc. Ce dépôt fut dissous dans l'acide chlorhydrique, et la solution précipitée par l'ammoniaque en excès; on filtra, on évapora et l'on détruisit les sels ammoniacaux par ébullition avec l'eau régale. Le liquide ainsi obtenu, soumis à l'action de l'étincelle, laissa voir au spectroscope, en outre de nombreuses raies connues, la trace très-faible d'une raie violette située vers 417,0 sur l'échelle des longueurs d'ondes.

Cette raie n'existant dans aucun de mes dessins de

spectres, je ne doutai point avoir affaire à un élément nouveau et je m'appliquai sur l'heure à augmenter ma provision de matière précieuse.

J'estime que la quantité de gallium contenue dans la petite goutte de liquide examinée lors de ma première observation ne dépassait pas un $\frac{1}{100}$ de milligramme.

Toute la portion du précipité blanc qui était déjà formée fut donc immédiatement dissoute dans l'acide chlorhydrique et traitée comme il vient d'être dit. La liqueur acide résultante fut saturée d'hydrogène sulfuré, filtrée, enfin soumise de nouveau à l'action du gaz sulfhydrique, après lui avoir ajouté un excès d'acétate acide d'ammoniaque. Il se sépara un sulfure de zinc ([1]), lequel, repris par l'acide chlorhydrique, donna nettement au spectroscope la raie 417,0 et une autre raie violette plus faible, située vers 403,1 sur l'échelle des longueurs d'ondes. Les observations ultérieures prouvèrent que cette raie 403,1 appartient aussi au gallium.

Grâce à ces premiers essais, j'avais donc acquis, dès la nuit du 27 au 28 août, la certitude de l'existence d'un nouveau corps; mais je n'en avais encore entre les mains qu'une fort petite quantité, estimée à un $\frac{1}{10}$ de milligramme environ et mélangée à beaucoup d'impuretés; je m'en servis pour étudier de mon mieux quelques réactions fondamentales que je décrivis dans un paquet cacheté adressé à l'Académie des Sciences le 29 août (ouvert le 20 septembre 1875).

Peu de jours après, la solution chlorhydrique du sulfure de zinc gallifère fut mise en digestion avec du carbonate de baryte; on lava et l'on attaqua le dépôt par un mélange d'acides chlorhydrique et sulfurique. Le sel extrait par

---

([1]) Le précipité blanc formé au contact du zinc métallique contenait des sous-sels de zinc.

cette opération montra, outre le spectre du zinc, les raies 417,0 et 403,1 déjà bien marquées.

Pendant cet examen préliminaire des composés du gallium, mon analyse générale était activement poussée. Au bout de trois semaines, je parvins à réunir environ 2 à 3 milligrammes de chlorure de gallium encore mêlé de chlorure de zinc.

Je me rendis alors à Paris, où, dans la dernière semaine de septembre 1875, j'eus l'honneur d'exécuter, dans le laboratoire de M. Wurtz, devant la Section de Chimie de l'Institut, une suite d'expériences destinées à démontrer l'individualité du gallium.

Il est à remarquer que, si je n'avais pas anticipé, ainsi qu'il est dit plus haut, sur la marche régulière de mon analyse méthodique, j'aurais trouvé le gallium, quelques semaines plus tard sans doute, mais dans des conditions telles que son existence n'eût pas échappé à l'observateur le moins habitué au maniement de l'analyse spectrale.

En effet, sauf le prélèvement d'une partie du précipité blanc formé par le zinc dans l'un de mes produits, l'exécution du plan *tracé d'avance* fut rigoureusement poursuivie, comme si j'avais ignoré la présence du nouvel élément. Je parvins ainsi à plusieurs gouttes d'une solution donnant au spectroscope les deux raies du gallium, non plus à l'état de traces à peine discernables, mais extrêmement éclatantes et de beaucoup plus brillantes qu'aucune des autres raies métalliques présentes.

Étant donnés les dessins exacts des spectres fournis par tous les éléments connus, on voit que le gallium aurait été découvert à coup sûr par la seule application de la méthode analytique que j'ai suivie et en l'absence de toute idée préconçue.

Arrivé à ce point, la première nécessité qui s'imposait était d'augmenter la quantité de matière disponible pour l'étude. Il n'était pas problable que la blende de Pierrefitte

fût précisément le minerai le plus avantageux pour l'extraction du gallium; j'essayai donc un assez grand nombre de blendes et de produits d'usines à zinc. Je ne réussis néanmoins à trouver que deux matières un peu plus riches que la blende de Pierrefitte : ce sont la blende jaune transparente des Asturies et la blende noir brun de Bensberg. Toutes les autres substances examinées sont beaucoup plus pauvres.

Grâce à l'obligeance des Sociétés de la Vieille-Montagne, de la Nouvelle-Montagne et de Corphalie, de mon savant ami M. Friedel, enfin et surtout de M. Malgor, l'ingénieur qui dirige l'exploitation de Pierrefitte pour la Société l'*Asturienne*, je rassemblai une quantité considérable de minerais qui furent traités, non plus par mon procédé général de recherche, mais directement pour gallium.

Je dois une reconnaissance, que je suis heureux de témoigner ici, à M. Wurtz, l'illustre professeur de l'École de Médecine, pour la libéralité avec laquelle il m'a ouvert son laboratoire pendant mon séjour à Paris et pour le soin qu'il a pris de me mettre en agréables relations avec plutieurs directeurs d'usines dont les généreux envois m'ont été si utiles.

Avant d'aborder une opération qui devait porter sur plusieurs centaines de kilogrammes de matières premières, je m'efforçai de trouver un procédé d'extraction plus rapide et moins dispendieux que celui qui m'avait servi pour isoler les premiers milligrammes de sels de gallium. Après quelques tâtonnements, je me décidai à suivre la marche indiquée § VII, p. 129 à 133.

Tout en surveillant les grosses opérations du broyage des minerais et de leur attaque par plus de 1500 litres d'eau régale, je continuai l'examen des propriétés chimiques du gallium en utilisant les quelques milligrammes de chlorure provenant du premier échantillon de blende de Pierrefitte; c'est avec ce produit que furent préparés

d'abord l'alun ammoniaco-gallique et le gallium métallique *solide* présentés à l'Académie des Sciences le 6 décembre 1875; puis le gallium *liquide* décrit dans le paquet cacheté reçu par l'Académie le 6 mars 1876 (ouvert le 1er mai).

Les quantités relativement considérables de gallium, extraites des produits de ma grande opération, me permirent de vérifier plus tard les faits précédemment observés et de déterminer quelques autres propriétés, telles que la densité et le point de fusion.

Le gallium fut réduit pour la première fois à l'état métallique en novembre 1875 par l'électrolyse d'une solution ammoniacale de son sulfate. Le métal se déposa sur une lame de platine servant d'électrode négative; l'électrode positive se recouvrit en même temps d'un voile blanchâtre formé par une pellicule se détachant facilement du platine, insoluble dans un grand excès d'ammoniaque, mais très-facilement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Dans cette première expérience, $1^{mg},6$ de gallium se sont déposés en quatre heures trente minutes sur une lame de platine ayant environ 185 millimètres carrés de superficie; la surface de l'électrode positive était de 877 millimètres carrés. La pile se composait de cinq couples au bichromate (zincs $17^c \times 10^c$) réunis en tension.

Afin d'éviter une erreur sur la nature du métal réduit, celui-ci fut dissous dans l'acide chlorhydrique; la solution donna un beau spectre électrique du gallium, mais aussi, quoique plus faiblement, les raies du zinc et des traces insignifiantes d'autres raies étrangères [1]. Le métal obtenu

(1) Les raies du zinc étaient un peu plus marquées dans le spectre de la solution chlorhydrique du gallium métallique que dans celui de la matière qui avait servi pour cette préparation. Cela se conçoit, puisque les solutions ammoniacales de zinc sont très-aisément réduites par le courant voltaïque. Le zinc devait donc s'accumuler dans le premier métal déposé, qui est précisément celui que l'on recueillit. L'oxyde de gallium

était donc du gallium encore souillé par une petite proportion de zinc ([1]).

Un second échantillon de gallium, préparé dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus, fut présenté à l'Académie des Sciences le 6 décembre 1875; il pesait $3^{mg},4$ et s'était déposé en cinq heures quarante minutes contre une surface de 123 à 124 millimètres carrés; l'électrode positive avait 877 millimètres carrés; le courant voltaïque était fourni par dix couples au bichromate (zincs $17^c \times 10^c$) réunis en tension.

Ces deux échantillons de gallium offraient bien l'ensemble des propriétés chimiques du gallium pur, telles qu'elles sont décrites plus loin, mais l'aspect physique était tout autre : ils se présentaient sous la forme d'une couche solide, adhérant au platine, se polissant mal par frottement avec un brunissoir d'agate et mieux par forte compression sous le même brunissoir; le métal était cassant et un peu plus blanc que le platine. Lorsque le courant voltaïque était convenablement réglé, ainsi que les dimensions relatives des électrodes, on voyait le gallium prendre un bel aspect argenté; à la fin de l'opération, la surface était finement granulée et parsemée de points brillants que le microscope montrait être des cristaux; il y avait çà et là quelques points brillants plus volumineux ayant tout à fait l'apparence de petits cratères dont les parois auraient été tapissées de cristaux.

Le temps exigé pour l'électrolyse de la solution ammoniacale de gallium était fort long relativement à la faible quantité de métal obtenu. Cela tenait en partie à la solubilité restreinte des sels de gallium dans l'ammoniaque et

---

resté dans la solution, ou précipité à l'état insoluble pendant l'opération, avait été en partie privé de zinc par l'électrolyse elle-même.

([1]) La réaction spectrale du chlorure de fer n'étant pas très-sensible, il se pourrait qu'une certaine quantité de fer eût été contenue dans les premiers échantillons de gallium.

aussi à la nature de la liqueur. Je cherchai donc un autre dissolvant qui permît de préparer des solutions plus concentrées et plus commodes pour l'électrolyse. Je reconnus que la potasse caustique dissout une grande quantité d'oxyde de gallium et forme une solution dont l'électrolyse est facile. Cette expérience fut exécutée en février 1876; je disposais à peine de quelques milligrammes de substance : la même qui avait échappé aux électrolyses précédentes.

Quel ne fut pas mon étonnement quand je vis le gallium se séparer de la solution potassique sous la forme d'un enduit mat, gris blanc, composé d'innombrables petits globules *liquides!* Je divisai aussitôt mon métal (il y en avait un milligramme environ) en plusieurs portions destinées à subir des épreuves séparées.

On put ainsi constater : 1° que ce gallium liquide possédait les mêmes propriétés chimiques que le gallium solide des premières préparations ; 2° qu'il ne contenait pas de mercure, car sa solution chlorhydrique ne se colorait pas par l'iodure de potassium, non plus que par l'ammoniaque, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, enfin parce que le métal ne se volatilisait pas au rouge.

L'examen spectral montra que le gallium liquide était plus pur et contenait sensiblement moins de zinc que le gallium solide provenant des solutions ammoniacales.

Un très-petit globule, exposé pendant plusieurs semaines sur une lame de verre à l'air libre du laboratoire, ne perdit pas sa liquidité et conserva son éclat métallique ; cependant il était chaque jour divisé, puis réuni au moyen d'une fine pointe d'acier, et la température ambiante avait baissé jusque dans le voisinage de zéro, si même elle n'était pas descendue un peu plus bas.

On ne pouvait guère attribuer la liquidité de ce gallium à la présence de potassium réduit par le courant voltaïque, car le métal alcalin aurait été rapidement oxydé, soit pendant les lavages, soit au contact de l'air humide.

Dans le pli cacheté reçu par l'Académie des Sciences le 6 mars 1876 (ouvert le 1er mai), je concluais donc à la liquidité très-probable du gallium pur, attribuant la solidité des premiers échantillons à la plus forte proportion de métaux étrangers qu'ils renfermaient. Je disais aussi qu'il était permis de supposer encore que, lors de l'électrolyse de la solution ammoniacale, il ne se dépose pas du gallium pur, mais une combinaison ou un alliage de ce métal avec les éléments de l'ammoniaque (hydrure, amidure, azoture). Cela n'était pas impossible, mais paraissait peu probable.

Ayant enfin préparé, dans les derniers jours d'avril 1876, 10 centigrammes de gallium, que j'ai lieu de croire très-sensiblement pur, il me devint facile d'expliquer, ainsi qu'on le verra plus loin, les faits singuliers observés sur les échantillons qui avaient servi aux premières études.

J'ai récemment réuni et traité tous les produits gallifères en ma possession ; j'en ai retiré 65 centigrammes de gallium pur. Quelques décigrammes sont encore disséminés dans divers résidus. Je ne pense pas néanmoins que la quantité totale extractible (y compris les $0^{gr},65$) dépasse ni même atteigne 1 gramme.

Tel est le rendement d'environ 430 kilogrammes ([1]) de matières premières, dont quelques-unes, il est vrai, étaient extrêmement pauvres.

Avec 430 kilogrammes de blende de Bensberg, on obtiendrait évidemment plusieurs grammes de gallium purifié.

III. — Propriétés du gallium pur.

Le gallium est un métal gris blanc, doué d'un bel éclat,

([1]) Dans les 430 kilogrammes ne sont pas compris les 120 à 130 kilogrammes de zinc laminé employé comme réactif. Ce zinc paraît en effet être à peu près complétement dépourvu de gallium.

mais se ternissant légèrement à l'air humide par suite d'une oxydation superficielle.

La couleur et le brillant sont notablement modifiés au moment où le métal se solidifie. A l'état liquide (en surfusion, par exemple), il est d'un très-beau blanc d'argent; mais, si l'on touche un point de sa surface avec une trace de gallium solide, on voit se former une tache qui s'étend rapidement : c'est le métal qui, en cristallisant, prend une teinte bleuâtre très-prononcée; en même temps, l'éclat diminue.

Le gallium se liquéfie à la chaleur de la main.

Dans un premier essai, fait en avril 1876, le point de fusion avait été trouvé compris entre 29 et 30 degrés, soit placé à environ $+ 29°,5$.

Je viens de reprendre cette mesure sur six échantillons de gallium, successivement déposés d'une même solution sans que l'appareil ait été dérangé. Dans de semblables conditions, la présence de métaux étrangers se révélerait par des différences de fusibilité des divers échantillons recueillis.

Voici les nombres que j'ai obtenus :

	Point de fusion.
	o
Gallium n° 1	+ 30,14
» n° 2	+ 30,16
» n° 3	+ 30,14
» n° 4	+ 30,15
» n° 5	+ 30,16
» n° 6	+ 30,16
	+ 30,15 [1]

[1] Comme il est assez difficile de saisir l'instant précis où les petites masses de gallium donnent les premiers signes de fusion, je pense que $+ 30°,15$ est plutôt supérieur de quelques centièmes de degré qu'inférieur au point de fusion vrai.

Ce gallium paraît donc être d'une grande pureté.

Afin de bien établir que des traces de potassium ne contribuent pas à la grande fusibilité du gallium, j'ai placé l'échantillon n° 4 pendant deux heures dans de l'eau bouillante : le métal s'est réduit en poussière formée d'une multitude de fort petits globules qui furent réunis, non sans quelque perte, en comprimant la poudre métallique sous l'eau tiède. Le point de fusion de la petite masse ainsi obtenue n'avait pas le moins du monde varié; par conséquent le gallium ne contenait pas de potassium.

Les six échantillons de gallium ayant été mélangés, j'en prélevai un fragment (pesant $2\frac{1}{2}$ centigrammes), qui fut maintenu pendant une demi-heure dans l'acide nitrique étendu de son volume d'eau; la température varia de 60 à 70 degrés environ. La perte n'atteignit pas 1 milligramme, y compris les petits globules échappés à la réunion du métal en une seule masse. Le point de fusion n'avait pas été modifié par cette opération, car le métal fondait *très-lentement* à $+30°,16$ et se solidifiait *très-lentement* à $+30°,06$.

Lorsqu'il a été complétement fondu, le gallium se maintient en surfusion avec une facilité remarquable. Cela explique comment un globule a pu rester liquide pendant plusieurs semaines par des températures descendant occasionnellement jusque vers zéro (p. 109).

La surfusion du gallium cesse au contact de la plus petite parcelle du même métal solide. Il est intéressant de noter que le gallium conserve l'état liquide, soit sur des lames de platine, soit après des contacts et des frottements répétés avec une tige d'acier.

Quand on provoque la solidification d'une masse un peu grande de gallium surfondu ([1]), placée dans une enceinte

---

([1]) Au moins quelques centigrammes.

maintenue à peu de degrés au-dessous de 30 degrés, on observe que le métal possède une tendance des plus marquées à la cristallisation. Si on le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique étendu, non-seulement une texture cristalline et miroitante est mise à jour, mais il se développe de larges faces bien alignées qui donnent parfois à l'ensemble de la masse l'aspect d'un cristal unique.

Je suis parvenu récemment à préparer du gallium métallique sous la forme d'octaèdres basés assez nets. Je m'occupe de mesurer ces petits cristaux.

Une fois solidifié, le gallium est dur et résistant, même à peu de degrés au-dessous de son point de fusion; il se laisse néanmoins couper, est flexible et malléable.

Au-dessus de 30°,15, ou à froid en surfusion, le gallium adhère au verre sur lequel on l'étend aisément en un beau miroir qui m'a semblé être plus blanc que celui produit par le mercure. Au contact de l'eau tiède, le gallium se détache facilement du verre par frottement.

La surface du métal en fusion se recouvre bientôt d'une mince pellicule d'apparence métallique, mais sans doute formée d'oxyde, sous laquelle on voit passer un petit flot très-mobile dès qu'on incline le vase.

Chauffé au rouge vif en présence de l'air, le gallium ne se volatilise pas et ne s'oxyde que très-superficiellement. Après le refroidissement, il suffit de frotter le métal avec une baguette, pour lui rendre tout son brillant.

Si l'on porte au rouge une lame de platine recouverte de gallium, celui-ci pénètre quelque peu dans la lame et paraît s'y allier, car l'acide chlorhydrique ne l'attaque plus; il est cependant dissous par une eau régale assez faible pour n'enlever que des traces de platine. En même temps, il se détache une légère pellicule blanche formée probablement par de l'oxyde de gallium que la calcination a rendu difficilement soluble dans les acides. La solution dans l'eau régale donne le spectre du gallium.

En mai 1876, j'essayai de déterminer approximativement la densité du nouveau métal sur un échantillon pesant 64 milligrammes; j'obtins 4,7 à + 15° et relativement à l'eau à 15 degrés. La moyenne des densités de l'aluminium et de l'indium étant à peu près 4,8 (à 5,1), celle provisoirement trouvée pour le gallium paraissait pouvoir s'accorder assez bien avec une théorie qui placerait ce métal entre l'indium et l'aluminium. Cependant les calculs établis par M. Mendeleef (*voir* à la fin de ce Mémoire) pour un corps hypothétique qui semble correspondre au gallium, du moins d'après ses propriétés générales, conduisaient au poids spécifique 5,9.

Dès que j'eus préparé de nouvelles quantités de gallium pur, je recommençai la mesure de la densité. Je m'aperçus d'abord que le gallium cristallisé sous l'eau décrépite quelquefois un peu quand on le chauffe, ce qui laisse à supposer que, dans mon premier essai, le métal contenait peut être des vacuoles remplies d'air ou d'eau.

J'évitai cet inconvénient en chauffant fortement le gallium et le solidifiant hors du contact de l'eau.

J'ignore si cette cause d'erreur s'est ou non jointe à d'autres pour fausser ma première détermination. Quoi qu'il en soit, en opérant ainsi qu'il vient d'être dit, j'ai obtenu des nombres plus élevés, mais pas encore très-concordants, tant que les échantillons examinés pesaient quelques centigrammes seulement. Les densités ainsi trouvées variaient de 5,5 à 6,2.

Je viens enfin de réunir en un seul lingot bien homogène les six échantillons de gallium pur dont il est parlé plus haut (p. 111) : il pèse 58 centigrammes environ.

La densité de ce lingot est à + 23° (relativement à l'eau à + 23°) :

1re expérience	5,90
2e »	5,97
Moyenne	5,935

La prévision de M. Mendeleef est donc exactement vérifiée.

Le même gallium fut ensuite maintenu pendant une demi-heure entre 60 et 70 dégrés dans de l'acide nitrique étendu de son poids d'eau et la densité en fut prise après qu'on l'eut lavé, assez fortement chauffé, enfin solidifié dans l'air sec.

Voici les données de cette expérience :

	gr.
Tare du flacon plein d'eau...............	24,27905
» avec le gallium..........	23,80155
Augmentation de poids..................	0,47750
Poids du métal sec......................	0,57385
Eau chassée..................	0,09635

$$\frac{0^{gr},57385}{0^{gr},09635} = 5,956 \text{ à la température de } +24^{\circ},45$$

L'action de l'acide nitrique n'ayant altéré ni le point de fusion, ni la densité, on doit considérer mon gallium actuel comme d'une pureté très-satisfaisante.

Le flacon qui venait de servir pour la détermination précédente fut alors porté pendant quelques minutes (avec le gallium qu'il contenait) dans un bain d'eau à 50 ou 60 degrés, puis refroidi. Le métal resta en surfusion; sa densité fut mesurée comme suit :

	gr.
Tare du flacon plein d'eau (1)...........	24,27920
» avec le métal............	23,79990
Augmentation de poids..................	0,47930
Poids du métal sec......................	0,57385
Eau chassée....................	0,09455 (2)

$$\frac{0^{gr},57385}{0^{gr},09455} = 6,069 \text{ à la température de } +24^{\circ},7.$$

(1) Prise aussitôt après l'enlèvement du gallium.

(2) Les pesées relatives à la prise de densité du gallium liquide n'ont

Ainsi le gallium liquide paraît être légèrement plus dense que lorsqu'il est solide. Cependant cette question exige de nouvelles recherches, car il n'est pas impossible que le métal solide ait encore contenu quelques pores ou cavités disparaissant par la fusion; enfin la différence observée s'éloigne peu de la limite des erreurs qu'il est facile de commettre avec les instruments imparfaits dont je dispose.

Le gallium est dissous à froid et plus rapidement à chaud, par l'acide chlorhydrique avec un vif dégagement d'hydrogène.

Il n'est pas sensiblement attaqué à froid par l'acide nitrique; mais, à chaud, la dissolution s'opère, bien que lentement, avec production de vapeurs rutilantes.

Une solution de potasse caustique dissout le gallium en dégageant de l'hydrogène. Cette observation a été faite par M. Fremy.

Le gallium électrolysé d'une solution ammoniacale est identique avec celui que l'on obtient au moyen d'une solution potassique. Les divergences notées en premier lieu tenaient : 1° à la présence de petites proportions de métaux étrangers; 2° aux effets de surfusion présentés par le gallium.

Il est impossible de déterminer aujourd'hui les usages auxquels servira le nouveau métal dans la Science ou dans l'industrie; mais il est aisé de prévoir que ses propriétés si exceptionnelles seront utilisées pour réaliser des effets auxquels l'emploi des autres métaux ne permet pas d'atteindre.

été faites qu'une fois, tandis que, pour le gallium solide, les pesées ont été faites chacune deux fois, et l'on a employé la moyenne des deux nombres obtenus. En somme, l'expérience avec le gallium solide a été exécutée dans des conditions un peu meilleures.

IV. — Spectre du gallium.

La réaction la plus remarquable du gallium est la formation de deux belles raies violettes lorsqu'une étincelle d'induction éclate à la surface d'une solution saline de ce métal.

Ces deux raies ont tous les caractères de raies produites par le métal lui-même et non par l'un de ses composés.

Pour obtenir un beau spectre électrique du gallium, il ne faut pas trop rapprocher le conducteur extérieur positif de la solution négative : on ne doit pas se servir de ce que j'appelle une étincelle très-courte, mais d'une étincelle moyenne, c'est-à-dire ayant environ 1 $\frac{1}{2}$ à 2 millimètres de longueur.

Si, au lieu de faire jaillir une étincelle électrique sur la solution de chlorure de gallium, on introduit ce sel dans une flamme de gaz, on n'observe qu'une trace faible et fugitive de la raie violette la moins réfrangible. Ce procédé, excellent pour les alcalis, l'indium, le thallium, etc., ne saurait donc servir à la recherche du gallium.

Spectre électrique du chlorure de gallium (¹).

Position sur mon micromètre.	λ	OBSERVATIONS.
α 193,72	417,0	Étroite. *Forte.* Notablement plus brillante dans une étincelle de longueur moyenne que dans une étincelle très-courte.
β 208,90 (²)	403,1	Étroite. Bien marquée, mais beaucoup moins forte que α 193,72. Notablement plus vive avec une étincelle moyenne qu'avec une étincelle très-courte.

(¹) Les intensités relatives indiquées dans cette description se rapportent à la concentration moyenne de la solution employée pour la confection du présent dessin.

(²) La raie Gaβ est plus difficile à mesurer que Gaα; je ne pense pas

La raie Ga α 417,0 est caractéristique du gallium; c'est une réaction fort sensible. Le spectre du gallium est cependant moins brillant que celui de l'indium.

Je n'ai pas observé d'autres raies que je puisse encore attribuer *avec certitude* au gallium; celles que j'ai aperçues sont faibles dans les conditions physiques où j'opère, même avec du chlorure de gallium assez concentré. J'en poursuis l'étude.

V. — Action de quelques réactifs sur les composés du gallium.

1° *Zinc métallique.* — Tant que les liqueurs sont sensiblement acides et que le dégagement d'hydrogène est un peu actif, le zinc ne précipite pas le chlorure (ni le sulfate) de gallium; mais lorsque, les liqueurs étant devenues basiques, le dégagement d'hydrogène est très-lent, l'oxyde de gallium (ou plus probablement un sous-sel) se sépare en flocons blancs mélangés de sous-sels de zinc ([1]).

S'il y a de l'alumine, elle se trouve dans le même dépôt que le gallium.

C'est donc en réalité un sous-sel de zinc préalablement formé qui précipite le gallium; aussi, pour insolubiliser celui-ci, suffit-il de chauffer la solution de chlorure de zinc gallifère jusqu'au point où, ayant perdu de l'acide chlorhydrique, elle est devenue basique. Le liquide très-

---

néanmoins que l'erreur de λ dépasse de beaucoup 0,1. Les longueurs d'ondes trouvées par MM. Delachanal et Mermet sont Ga α = 417,1 et Ga β = 403,3 (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 5 mars 1876).

([1]) Les métaux précipités par le zinc d'une solution très-riche en gallium contiennent des traces sensibles de ce corps. Y existe-t-il à l'état d'oxyde emprisonné dans l'éponge métallique, ou est-il réduit en petite quantité *par entraînement?* Dans tous les cas, il suffit de redissoudre les métaux et de répéter la réduction par le zinc pour éliminer le peu de gallium contenu dans le premier dépôt.

concentré peut encore être limpide; mais, si on l'étend de beaucoup d'eau, il abandonne de l'oxychlorure de zinc et avec lui l'oxyde de gallium.

La précipitation de l'oxyde de gallium par le zinc est assez lente à froid. Sur de petits volumes, elle exige quelques jours; mais, en grand, elle n'est guère achevée avant trois semaines ou un mois suivant la saison. A la température de l'ébullition, elle s'opère en peu d'heures.

2° *Cadmium*. — Une lame de cadmium n'a rien précipité d'une solution de chlorure de zinc riche en gallium, même après longue ébullition.

3° *Ammoniaque*. — Un excès de réactif précipite les sels de gallium dont une proportion notable reste dans la liqueur malgré la présence de composés ammoniacaux.

En reprenant par l'acide chlorhydrique la partie non dissoute dans l'ammoniaque en excès et recommençant l'opération, on obtient promptement tout le gallium en solution ammoniacale.

La solubilité de l'oxyde de gallium dans l'ammoniaque dépasse, je crois, sensiblement celle de l'alumine dans les mêmes circonstances ([1]), car lorsqu'on traite à plusieurs reprises par un excès d'ammoniaque un mélange de chlorure d'aluminium et de gallium, la tête des solutions ammoniacales devient très-riche en gallium et la queue des précipités contient exclusivement de l'alumine.

Une seule précipitation par un grand excès d'ammoniaque suffit même pour avoir, d'une part, un sel de gal-

([1]) On sait que, pour faire une bonne précipitation de l'alumine par l'ammoniaque, il faut que la liqueur contienne des composés ammoniacaux. Tous les chimistes ne se rendent peut-être pas compte de la quantité relativement considérable d'alumine qui se dissout dans l'ammoniaque bien pure : une semblable solution précipite *abondamment* dès qu'on y verse quelques gouttes de dissolution saturée d'un sel ammoniacal.

lium pauvre en aluminium, et d'autre part de l'alumine contenant peu de gallium.

Quand on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque à du chlorure de zinc contenant un peu de gallium, celui-ci se précipite avant le zinc et se concentre rapidement dans les premiers dépôts. La liqueur ne paraît pas retenir de gallium en quantité appréciable.

4° *Carbonate d'ammoniaque.* — Ce sel m'a semblé se comporter à plusieurs égards comme l'ammoniaque libre. Il dissout de l'oxyde de gallium. J'ai peu étudié son action.

5° *Alcalis fixes caustiques.* — Une petite quantité de potasse précipite l'oxyde de gallium et agit alors comme l'ammoniaque, mais le précipité est extrêmement soluble dans un excès du réactif.

6° *Carbonates alcalins.* — Si l'on fait passer du gaz carbonique dans la solution potassique d'oxyde de gallium, celui-ci est de nouveau séparé ; il est alors facilement soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique dilués, ainsi que dans la potasse étendue.

Le carbonate de soude précipite les sels de gallium à froid et à chaud.

Quand on traite un chlorure de zinc gallifère par le carbonate de soude, en ayant soin de fractionner, le gallium se concentre dans les premiers dépôts. La séparation est si nette, que l'un des précipités peut donner les raies du gallium beaucoup plus brillantes que celles du zinc, tandis que le suivant montre une faible image de la raie Ga α 417,0 et un vif spectre du zinc.

A la température de l'ébullition, une très-petite quantité de carbonate de soude forme dans les sels de gallium un épais précipité qui se redissout par refroidissement de la liqueur. Cet effet tient à la décomposition par l'eau chaude des sels neutres de gallium et à la recombinaison de leurs éléments pendant le refroidissement.

L'alun alumino-ammoniacal, additionné ou non d'acétate acide d'ammoniaque, n'est pas troublé par l'ébullition, tandis que l'alun ammonico-gallique l'est fortement, ainsi qu'on le verra plus loin. Dans une précipitation fractionnée, l'oxyde de gallium (ou un sous-sel de ce métal) doit donc se déposer en tête de l'alumine. L'expérience paraît justifier cette conclusion.

Si l'on précipite par le carbonate de soude, en très-petites fractions, un mélange de sels d'aluminium et de gallium, les raies Ga α 417,0 et Ga β 403,1 possèdent leur plus grande intensité dans le premier produit et s'affaiblissent ensuite. On ne parvient cependant pas ainsi à une séparation convenable du gallium et de l'aluminium.

Le carbonate de soude ne précipite l'indium qu'après le gallium.

7° *Acide acétique.* — Le chlorure et le sulfate de gallium un peu acides ne sont pas précipités à froid par l'acétate acide d'ammoniaque, mais la réaction a lieu si l'on chauffe. Le précipité est en flocons blancs gélatineux et ne se redissout pas en présence d'un excès assez notable d'acide acétique, même à l'ébullition.

Cependant, si l'on ajoute une forte quantité d'acétate acide d'ammoniaque ou beaucoup d'acide acétique, la liqueur reste limpide à chaud.

Le sulfate neutre de gallium se trouble à froid quand on y verse un peu d'acétate acide d'ammoniaque. Une forte quantité du même réactif éclaircit la liqueur à froid et l'ébullition ne la précipite plus, à moins qu'on ne l'étende d'eau.

Une solution ammoniacale de sulfate (ou de chlorure) de gallium est précipitée à froid et à chaud par un excès d'acide acétique. Pour que cet effet cesse d'avoir lieu, il faut que la liqueur soit très-diluée ou qu'on emploie un grand excès d'acide acétique.

8° *Hydrogène sulfuré.* — Les solutions légèrement

acides de chlorure et de sulfate de gallium pur ne sont pas troublées par l'hydrogène sulfuré. Même en présence d'acétate acide d'ammoniaque, il ne se forme pas de précipité.

La réaction de l'acide sulfhydrique est tout à fait différente dès que la solution du gallium contient du zinc.

On sait que les sels de zinc (chlorure, sulfate, etc.) très-légèrement acides sont précipités par l'hydrogène sulfuré. La réaction est limitée par la mise en liberté de l'acide fort. Si l'expérience est faite avec un chlorure de zinc contenant du gallium, une quantité notable de ce métal est entraînée dans le sulfure de zinc formé.

La précipitation du gallium est plus facile, sans être cependant tout à fait complète, quand la liqueur, riche en zinc, est sursaturée d'acétate acide d'ammoniaque.

Si les sels de zinc ne sont pas assez abondants pour entraîner du premier coup la totalité du gallium précipitable par l'hydrogène sulfuré, il faut en ajouter par petites portions jusqu'à ce que les produits ne donnent plus au spectroscope la raie Gaα417,0. Il ne reste alors dans la liqueur que des traces très-faibles de gallium.

Dans un mélange contenant beaucoup de chlorure de zinc, notablement de chlorure d'indium et notablement de chlorure de gallium, la précipitation fractionnée au moyen de l'hydrogène sulfuré, en présence d'acétate acide d'ammoniaque, donne successivement :

1° Beaucoup d'indium, passablement de zinc, traces de gallium;

2° Modérément d'indium, beaucoup de zinc, notablement de gallium;

3° Traces d'indium, beaucoup de zinc, notablement de gallium.

La précipitation du sulfure de gallium (¹), opérée en

(¹) Je suppose, sans en avoir de preuve, que le précipité blanc formé

présence de sels de zinc, offre un assez curieux exemple des entraînements qui se produisent dans un si grand nombre de réactions chimiques et qu'on ne saurait négliger dans des recherches analogues à celles qui nous occupent.

Si l'on examine au spectroscope les précipités de sulfures obtenus par additions successives de chlorure de zinc à une solution riche en gallium, on observe que leur teneur se maintient d'abord presque constante, ou du moins baisse lentement, puis de plus en plus rapidement, jusqu'au moment où la raie Gaα 417,0 s'évanouit.

Ainsi, la quantité de gallium entraînée par le sulfure de zinc ne paraît pas être seulement fonction de la richesse de la liqueur; dans de certaines limites, elle semble être presque proportionnelle à la masse du sulfure de zinc formé. N'y a-t-il pas là l'indication d'une combinaison entre les deux substances, ou plus probablement peut-être d'une attraction de surface analogue à la fixation d'une matière colorante par un mordant?

9° *Sulfhydrate d'ammoniaque.* — En présence des sels de zinc, le gallium est précipité par le sulfure d'ammonium tant en solutions neutres ou acides qu'en liqueurs ammoniacales. Un excès de sulfhydrate d'ammoniaque ne redissout pas le gallium; à moins cependant que le sulfure de zinc ne soit en assez petite quantité pour être lui-même dissous [1].

Quand la solution de zinc et gallium est neutre ou un peu acide et qu'on la traite par du sulfhydrate d'ammo-

---

par l'hydrogène sulfuré dans l'acétate de gallium contenant un peu de zinc est un sulfure et non un oxyde (?).

[1] Le sulfure de zinc est sensiblement soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Une fois, ayant traité du chlorure de zinc par un grand excès de sulfhydrate (jaune), j'ai dosé $0^{gr},754$ de sulfure de zinc par litre de solution claire filtrée; encore n'est-ce pas sans doute la limite supérieure de la solubilité du sulfure de zinc.



niaque contenant de l'ammoniaque libre, le gallium se concentre dans les premiers sulfures de zinc. Si, au lieu d'être neutre ou acide, la solution de zinc et gallium est ammoniacale, le gallium se concentre au contraire dans les derniers sulfures.

Le sulfhydrate d'ammoniaque ne précipite pas une solution ammoniacale de chlorure, ou de sulfate, de gallium *pur.*

10° *Carbonate de baryte.* — Il précipite aisément l'oxyde de gallium à froid. C'est même ainsi que j'opérais au début de mes recherches pour enlever la plus grande partie du zinc qui souillait mon chlorure de gallium. La séparation est moins nette qu'avec le carbonate de soude fractionné, car une quantité assez considérable de zinc est retenue par le carbonate de baryte en même temps que le gallium.

11° *Eau régale.* — Des évaporations réitérées avec de grands excès d'eau régale ne paraissent occasionner aucune perte de gallium par volatilisation de chlorure.

12° *Ferrocyanure de potassium.* — Le chlorure de gallium très-acide est précipité par le prussiate jaune.

J'ai fait l'expérience suivante sur une solution étendue de chlorures de zinc et de gallium.

On additionna cette solution des $\frac{4}{10}$ de son volume d'acide chlorhydrique concentré, puis d'un petit excès de prussiate; on ajouta enfin à la liqueur 4 fois son volume d'eau (dans ces conditions, le cadmium n'est pas précipité). Tout le gallium et tout le zinc étaient contenus dans le dépôt, ce dont on s'assura par l'examen spectral de la liqueur filtrée. Les cyanoferrures de zinc et de gallium furent lavés à l'acide chlorhydrique assez fort, puis décomposés par le sulfhydrate d'ammoniaque. La solution chlorhydrique des sulfures donna brillamment les spectres du zinc et du gallium.

VI. — Sels de gallium.

Les 10 centigrammes de gallium pur obtenus à la fin d'avril 1876 ont été presque aussitôt sacrifiés (ou plutôt dénaturés) en essayant de déterminer l'équivalent, pour lequel d'ailleurs je n'ai pas trouvé des nombres suffisamment concordants. Il m'a donc été impossible d'utiliser encore ces quantités relativement considérables de gallium pour la préparation des composés du nouveau métal; je n'ai guère employé pour cela que les quelques milligrammes de gallium provenant des anciennes opérations ([1]); aussi ne décrirai-je, et encore très-sommairement, qu'un petit nombre de sels de gallium.

Tous les composés du gallium que j'ai examinés sont incolores.

1° *Chlorure.* — Il est excessivement soluble dans l'eau et déliquescent.

Si l'on dessèche complétement, mais avec précaution, une solution de chlorure de gallium, le résidu attire l'humidité de l'air et se liquéfie. La solution sirupeuse ainsi obtenue est limpide et ne se trouble pas si on l'étend d'une *très-petite* quantité d'eau froide. Une addition d'eau plus abondante provoque la formation d'un fort précipité blanc (sans doute un oxychlorure) se rassemblant promptement au fond du vase. Ce dépôt ne se redissout qu'assez lentement à froid dans l'acide chlorhydrique étendu. A chaud, la dissolution s'opère bien plus rapidement.

Dans la recherche du gallinm, il faut avoir égard à cette propriété; autrement, on court le risque de laisser le métal rare dans des résidus soi-disant épuisés à froid par l'acide chlorhydrique faible. Quand on veut extraire tout le

---

([1]) C'est tout récemment que j'ai obtenu les 65 centigrammes dont il est question p. 110.

gallium d'un produit insoluble, il faut faire bouillir celui-ci avec de l'eau fortement acidulée par l'acide chlorhydrique. Dans le commencement de mes recherches, le nouveau corps m'échappa plusieurs fois de cette façon et ne fut retiré qu'à grand'peine des masses de résidus insolubles dans lesquels il s'était immobilisé.

Si l'on ajoute une *très-petite* quantité d'acide chlorhydrique à du chlorure de gallium desséché, celui-ci se dissout dans l'eau froide; cette solution étendue se trouble à chaud et s'éclaircit par le refroidissement.

Une solution légèrement acide de chlorure de gallium, étant évaporée à une douce chaleur, abandonne des aiguilles et des lamelles cristallines qui agissent énergiquement sur la lumière polarisée.

2° *Sulfate*. — Ce sel est très-soluble dans l'eau; la solution concentrée est sirupeuse. Il n'est pas déliquescent.

Quand le sulfate est bien neutre, il se décompose par l'ébullition; il reste *très-peu* de gallium dans la liqueur, pourvu que celle-ci soit suffisamment diluée. Après le refroidissement, le précipité se redissout complétement.

Le sulfate de gallium est soluble dans l'alcool à $\frac{60}{100}$ et insoluble dans l'éther.

Par évaporation lente, ou par refroidissement d'une solution concentrée, il cristallise sous la forme de lamelles douces au toucher, ayant un aspect nacré et se groupant parfois en étoiles ou en masses rayonnées.

Le sulfate acide de gallium, évaporé et desséché jusqu'à cessation, ou *presque* cessation, des vapeurs blanches sulfuriques, ne perd pas sa solubilité dans l'eau ni dans l'alcool faible; seulement, il faut un certain temps pour que la dissolution soit complète.

3° *Alun*. — J'ai obtenu un sel bien cristallisé qui, selon toute apparence, est l'alun de gallium et d'ammoniaque. Faute de quantité suffisante, je n'ai pu l'analyser

ni en mesurer les angles, mais ses caractères sont assez nets pour en déterminer la nature.

Ce sel a été préparé en neutralisant par l'ammoniaque une solution acide de sulfate de gallium et abandonnant la liqueur à une évaporation lente. Il ne pouvait y avoir d'autres alcalis que de l'ammoniaque et des traces de soude. L'alumine devait avoir été séparée par les traitements répétés à l'hydrogène sulfuré en présence d'acétate acide d'ammoniaque et de sels de zinc.

Les faits suivants se rapportent aux petis cristaux présentés à l'Académie des Sciences le 6 décembre 1875.

L'alun de gallium est incolore et limpide; il est soluble dans l'eau froide et dans l'alcool faible.

Une solution concentrée se trouble légèrement à l'ébullition et s'éclaircit complétement par le refroidissement. Quand la solution est très-étendue, l'ébullition détermine la formation d'un abondant précipité blanc : c'est probablement un sel basique. Si l'on filtre à chaud, il ne reste que des traces de gallium dans le liquide. Le précipité peut ensuite être lavé sur le filtre, d'abord avec de l'eau bouillante, puis avec de l'eau froide, sans perte sensible de gallium; mais, s'il est abandonné au contact de son eau mère, il se redissout complétement pendant le refroidissement.

La solution étendue d'alun de gallium n'est plus troublée à l'ébullition après addition d'un peu d'acide sulfurique. Une certaine quantité d'acide acétique produit le même effet; sans doute il s'établit alors un équilibre entre l'acétate et le sulfate d'ammoniaque, et la petite portion d'acide sulfurique mise en liberté maintient le sulfate de gallium en solution.

Vis-à-vis de l'acétate acide d'ammoniaque, l'alun de gallium se comporte à chaud et à froid exactement comme le sulfate neutre (*voir* p. 121).

L'alun de gallium cristallise en cubes portant des facettes octaédriques et en octaèdres avec facettes cubiques. Ces

cristaux présentent rigoureusement l'aspect de l'alun ordinaire; leur solution, évaporée lentement sous le microscope, suit également les allures caractéristiques des aluns connus.

Placé entre deux prismes de Nicol, l'alun de gallium n'agit pas sur la lumière polarisée. Au point de vue des phénomènes de sursaturation, l'alun de gallium se comporte comme un véritable isomorphe des autres aluns.

Un petit cristal fut maintenu pendant quelque temps sous une couche d'eau, afin de le dépouiller des germes cristallins attachés à sa surface; on le transporta ensuite avec précaution dans une solution légèrement sursaturée d'alun alumino-ammoniacal; il s'y accrut aussitôt très-régulièrement et détermina la cristallisation de la liqueur.

J'ai récemment constaté que l'alun de gallium prend naissance lorsqu'on mêle des solutions de sulfate d'ammoniaque et de sulfate de gallium pur. Si la réunion des solutions est opérée à l'abri des poussières de l'air, la liqueur reste limpide; mais elle cristallise dès qu'on la touche avec une trace d'alun ordinaire.

En concentrant à chaud l'alun de gallium légèrement acide, on obtient également une solution sursaturée.

Si, comme cela paraît certain, il n'y a pas d'erreur sur la nature de mon alun de gallium et d'ammoniaque, l'existence de cette combinaison fixe l'atomicité du nouvel élément et attribue à son oxyde la même fonction chimique que celle de l'alumine. L'oxyde de gallium s'écrira donc Ga^2O^3 et le chlorure probablement Ga^2Cl^6. Du reste, toutes les propriétés ci-dessus décrites s'accordent pour classer l'oxyde de gallium parmi les sesquioxydes.

Jusqu'ici je n'ai rien observé qui indique plusieurs degrés d'oxydation du gallium.

VII. — Extraction et purification du gallium.

Dès que les principaux traits de la chimie du nouvel élément me furent connus, je m'occupai de chercher un procédé d'extraction et de purification relativement rapide et économique.

Voici la marche que j'ai suivie pour le traitement de plusieurs centaines de kilogrammes de matières premières.

La blende crue, réduite en poudre, est dissoute à chaud dans une eau régale contenant 4 à 5 parties d'acide chlorhydrique pour 1 d'acide azotique ([1]). On alterne une opération avec excès d'eau régale et une opération avec excès de blende, afin de ne pas laisser d'acide nitrique dans la liqueur finale, tout en obtenant une attaque complète du minerai.

Dans la solution très-acide filtrée, on place des lames de zinc. Il se dépose une éponge métallique (Cu, As, Pb, Cd, In, Tl, Hg, Se, Ag, Bi, Sn, Sb, Au, etc.). On filtre lorsque le dégagement d'hydrogène est très-ralenti, *quoique encore sensible*. La liqueur qui contient le gallium est versée dans des ballons (ou dans des touries placées sur un bain-marie); on y met un grand excès de zinc; on chauffe pendant six, douze, vingt-quatre heures suivant les températures atteintes. Il se forme un précipité gélatineux (non adhérent aux lames de zinc), qu'on recueille sur des filtres, lesquels retiennent ainsi de l'alumine, du fer, des sous-sels de zinc, souvent de la silice, du cobalt, du chrome, etc.; enfin encore un peu des métaux réductibles par le zinc et le gallium.

On s'assure que la chauffe a été suffisamment prolongée

([1]) Si l'on exploitait des zincs ou tuties, ou des calamines carbonatées, l'acide chlorhydrique suffirait.

en filtrant un échantillon de la liqueur et l'additionnant de $\frac{1}{5}$ de son volume d'eau commune (l'eau de source ou de rivière est très-convenable, à cause du bicarbonate calcaire qu'elle contient ordinairement). S'il se forme un trouble notable, la cuite est achevée. On ajoute alors au liquide $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{3}$ de son volume de la même eau commune avant de jeter sur les filtres.

A moins que le minerai ne soit très-riche, la solution chlorhydrique de ce premier précipité ne donne pas au spectroscope les raies du gallium. Quoi qu'il en soit, ce dépôt, bien lavé, est repris par l'acide chlorhydrique, et la nouvelle liqueur est traitée par le zinc exactement de la même façon que la solution primitive dans l'eau régale.

Pour peu que le minerai soit de teneur raisonnable, le second précipité gélatineux donne les raies du gallium.

Là peut se borner le traitement par le zinc métallique; mais on gagne du temps, sans perdre sensiblement de gallium, en répétant une troisième fois la même opération ; il est d'ailleurs inutile de pousser plus loin l'élimination du zinc (*voir* ci-après).

Le dernier précipité gélatineux est repris par l'acide chlorhydrique; on évapore pour chasser le grand excès d'acide, dont il faut cependant qu'une petite portion reste libre.

On étend d'eau distillée et l'on fait passer un courant de gaz sulfhydrique; on filtre, on ajoute de l'acétate d'ammoniaque et de l'acide acétique, puis on traite encore par l'hydrogène sulfuré.

S'il y a beaucoup de zinc pour très-peu de gallium, celui-ci est entraîné d'une façon suffisamment complète avec le sulfure de zinc. Le spectroscope permet de s'assurer qu'il n'existe plus de gallium dans les dernières fractions du sulfure de zinc.

Si la raie Ga α 417,0 se montre encore dans le spectre de la solution chlorhydrique du dernier sulfure, on ajoute un

sel neutre de zinc et l'on renouvelle le traitement par l'hydrogène sulfuré et l'acétate acide d'ammoniaque. Il finit par ne plus rester dans la liqueur que des traces insignifiantes de gallium.

Il est bon de ne pas continuer le courant d'hydrogène sulfuré après la précipitation de tout le zinc, afin d'éviter autant que possible la formation de sulfure de cobalt qui souillerait le produit.

Les sulfures sont soigneusement lavés avec une solution étendue d'acétate d'ammoniaque chargée d'hydrogène sulfuré et additionnée d'un peu d'acide acétique; on lés dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique et l'on répète le traitement par l'hydrogène sulfuré et l'acétate acide d'ammoniaque.

La solution chlorhydrique des sulfures (privée d'hydrogène sulfuré par ébullition et addition de quelques gouttes d'acide nitrique) est précipitée par le carbonate de soude à froid ([1]), en ayant soin de fractionner les produits. Le gallium se concentre très-rapidement dans les premiers dépôts et sa disparition totale est assez prompte, ce qu'indique la réaction spectrale.

J'appellerai *chlorure de gallium impur* la solution chlorhydrique des premiers précipités formés par le carbonate de soude.

Jusqu'ici nous avons eu pour but essentiel de rassembler sous un petit volume tout le gallium contenu en si faible proportion dans le minerai.

Si l'on veut maintenant préparer du gallium métallique pur, il faut principalement s'attacher à enlever la totalité des corps étrangers, sauf à entraîner en même temps une

---

([1]) La décomposition des sels neutres de gallium à l'ébullition rend difficile le fractionnement par le carbonate de soude à chaud; car les précipités se redissolvent en partie pendant le refroidissement.

petite portion du gallium, qu'on fait d'ailleurs rentrer ensuite dans la fabrication.

Le *chlorure de gallium impur* est traité à froid par des lames de zinc; le contact doit être suffisamment prolongé pour qu'un échantillon de la liqueur commence à se troubler franchement par l'hydrogène sulfuré. La majeure partie de l'indium, du thallium, du cadmium et du plomb, ainsi que des traces sensibles de gallium, sont alors précipitées sur les lames de zinc et sont séparées par filtration.

On fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré. Un peu de sulfure de zinc se sépare, entraînant avec lui les dernières portions de l'indium, du cadmium, du plomb et une petite quantité de gallium.

On filtre, on ajoute de l'acétate d'ammoniaque avec excès d'acide acétique et l'on traite par le gaz sulfhydrique, etc., ainsi qu'il est dit plus haut. Au besoin, on ajoute un sel neutre de zinc pur.

Dans la solution chlorhydrique des sulfures, on précipite le gallium par le carbonate de soude à froid, en fractionnant. Les dépôts que le spectroscope montre être trop pauvres en gallium sont négligés. Cette opération, étant répétée une deuxième fois, permet d'enlever la presque totalité du zinc et du cobalt.

Vers la fin du traitement, il faut employer l'acide sulfurique et non l'acide chlorhydrique dont la présence serait très-nuisible lors de l'électrolyse.

On achève la purification en traitant 1 ou 2 fois par l'ammoniaque en excès.

Il reste *beaucoup* de gallium dans la liqueur ammoniacale. Celle-ci n'est donc pas mêlée aux autres produits gallifères, mais traitée à part.

Le mieux est de la faire bouillir jusqu'à expulsion presque totale de l'ammoniaque libre. Le gallium se précipite ainsi que le zinc et autres métaux; ce dépôt est repris

par l'acide sulfurique et traité de nouveau par l'ammoniaque. On obtient de cette façon un important supplément d'oxyde de gallium purifié par l'ammoniaque. Une seconde opération semblable fournit un supplément plus faible du même oxyde.

Les liqueurs chargées de sels ammoniacaux sont réunies et bouillies avec de l'eau régale; le résidu, assez riche en gallium, rentre dans la fabrication.

L'oxyde de gallium pur ([1]) est dissous dans la potasse caustique. La solution électrolysée laisse déposer le gallium à l'état liquide ([2]) sur la lame de platine ([3]) servant de pôle négatif.

La surface de l'électrode positive (en platine) doit être 2, 4, 6, 10 fois plus grande que celle de l'électrode négative. On règle le rapport des surfaces polaires suivant la puissance de la pile et la concentration de la liqueur.

Pour électrolyser 20 à 30 centimètres cubes de solution, cinq ou six couples Bunsen moyen modèle suffisent. Même avec une pile plus forte, il faut longtemps pour retirer par électrolyse tout le gallium contenu dans le liquide.

Le métal réduit recouvre la lame négative d'une couche fondue assez adhérente, qu'on détache cependant, quand elle offre une épaisseur notable, en pliant la lame de platine dans l'eau froide, après avoir fait solidifier le gallium.

([1]) Le fait même de l'électrolyse doit contribuer à séparer du gallium les dernières traces d'aluminium, car je me suis assuré que l'électrolyse d'une solution d'alun alumino-ammoniacal dans la potasse caustique ne donne pas lieu à la réduction d'aluminium métallique sur l'électrode négative dans les conditions où le gallium est facilement isolé. Si des traces d'aluminium étaient réduites en même temps que le gallium, ce ne pourrait donc être que par un effet d'entraînement que je n'ai point d'ailleurs observé.

([2]) Le passage du courant voltaïque échauffe tellement la solution, qu'on est obligé d'entourer le vase d'eau froide.

([3]) J'ai essayé de recevoir le gallium sur une électrode en plombagine, mais cette substance, étant poreuse, absorbait le métal liquide.



On isole plus facilement encore le gallium en pressant entre les doigts la lame de platine sous l'eau tiède.

J'ai récemment simplifié et beaucoup abrégé l'extraction du gallium pur, en opérant comme suit :

1° Le minerai est, suivant sa nature, dissous dans l'eau régale, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. On traite la liqueur par le zinc à chaud; cette opération est répétée une seconde fois comme il est dit, p. 130. Dans la solution chlorhydrique du second précipité formé par le zinc, on fait passer un courant de gaz sulfhydrique, on filtre, on chasse l'hydrogène sulfuré.

2° On fractionne par le carbonate de soude, en s'arrêtant dès que la raie Ga α 417,0 cesse d'être visible dans la solution chlorhydrique du précipité.

3° Les oxydes (ou sous-sels) sont repris par l'acide sulfurique; la solution est évaporée avec précaution jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus, ou presque plus, de vapeurs blanches sulfuriques. On laisse refroidir et l'on agite avec de l'eau qui dissout la masse au bout d'un temps variant de quelques heures à une couple de jours. S'il y a des parties rendues insolubles par une trop forte calcination, on les traite par l'acide sulfurique et l'on évapore de nouveau à sec.

La solution du sulfate à peu près neutre est additionnée de beaucoup d'eau et portée à l'ébullition. Le sous-sel de gallium est séparé par filtration *à chaud.*

Dans le cas où l'évaporation à sec n'aurait pas été poussée assez loin pour chasser presque tout l'acide sulfurique libre, il ne se formerait que peu ou point de dépôt pendant l'ébullition de la solution étendue du sulfate. Il faudrait alors évaporer une seconde fois et pousser la dessiccation un peu plus loin.

4° Le sous-sel précipité par l'ébullition est dissous dans

un peu d'acide sulfurique et la liqueur additionnée d'un léger excès de potasse caustique, de façon à redissoudre le gallium, mais à laisser le fer. Un courant prolongé de gaz carbonique précipite ensuite l'oxyde de gallium.

5° Cet oxyde est repris par le moins possible d'acide sulfurique; on ajoute un excès d'acétate d'ammoniaque légèrement acide ([1]), puis on fait passer de l'hydrogène sulfuré.

6° La liqueur acétique est étendue d'eau et portée à l'ébullition. La plus grande partie du gallium se précipite. On filtre *à chaud* et on lave à l'eau bouillante.

L'eau mère, concentrée et bouillie avec de l'eau régale (afin de détruire les sels ammoniacaux), est réunie aux autres résidus de gallium.

7° Le précipité formé à chaud dans la liqueur acétique est repris par l'acide sulfurique; on ajoute un léger excès de potasse caustique et l'on filtre.

8° La solution potassique est enfin électrolysée.

Les divers résidus provenant de ces manipulations peuvent être réunis aux premiers précipités gélatineux formés par le zinc (opération n° 1). Il est mieux cependant de les traiter isolément : d'abord par le carbonate de soude fractionné, pour séparer la majeure partie du zinc, du cobalt, etc.; puis par la potasse caustique, pour enlever le fer. Le produit est alors réuni à celui de l'opération n° 2.

Si l'on parvenait à un résidu contenant peu de gallium et beaucoup de fer, le plus simple serait de traiter par le zinc à chaud, à l'abri de l'air; la majeure partie du fer resterait en solution.

Un résidu très-riche en alumine et très-pauvre en gal-

([1]) La liqueur sulfurique ne doit pas être trop acide, et l'on doit éviter d'ajouter une dose exagérée d'acétate acide d'ammoniaque, sous peine de laisser une partie notable du gallium dans la solution acétique bouillante (*voir* p. 121).



lium serait traité : soit par l'ammoniaque en excès, en ayant soin de répéter l'opération, soit par l'hydrogène sulfuré en présence d'acétate d'ammoniaque et d'un sel de zinc.

Le gallium obtenu par les procédés sus-indiqués semble être très-pur (*voir* p. 112 et 115); il pourrait cependant peut-être contenir encore de faibles traces de métaux étrangers et surtout de fer. On l'amène à un état de grande pureté en le maintenant, durant une demi-heure, à la température 60 à 70 degrés environ, dans de l'acide nitrique (*bien exempt de chlore*) étendu de son volume d'eau. On lave le métal fondu et l'on réunit facilement les globules sous l'eau tiède. La perte en gallium n'est pas très-considérable.

VIII. — Richesses relatives des minerais de gallium.

Afin d'éviter aux chimistes qui voudraient préparer du gallium, les longs tâtonnements par lesquels j'ai dû passer, je ne crois pas inutile de donner ici quelques indications sur les richesses relatives des matières premières que j'ai examinées.

Dans la liste suivante, les substances sont rangées suivant l'ordre décroissant de leur teneur en gallium.

Matières riches.

1° *Blende noire de Bensberg* (Rhin) envoyée par la Société de la Vieille-Montagne (Mines : Apfel; et Lüdrich, galerie Franzisca). C'est le minerai le plus riche que j'aie encore rencontré. La blende de la mine Ludrich m'a paru l'emporter un peu sur celle d'Apfel.

2° *Blende jaune et transparente des Asturies.* Paraît être de richesse intermédiaire entre les blendes de Bensberg et de Pierrefitte. Contient des quantités sensibles de mercure.

3° *Blende brune de Pierrefitte* (vallée d'Argelès). Notablement moins riche que les blendes de Bensberg, mais considérablement plus que les substances suivantes.

Matières assez pauvres.

4° *Zinc en poudre et en grains* (tuties). Acheté à Cognac chez un peintre en bâtiments et provenant des usines de la Vieille-Montagne. Contient des traces très-sensibles de gallium.

5° *Cadmies de Corphalie.* Renferment des traces sensibles de gallium. La portion de ces cadmies qui est inattaquée par l'acide chlorhydrique chaud cède à l'acide sulfurique bouillant des traces de gallium beaucoup plus faibles que celles qui sont d'abord enlevées par l'acide chlorhydrique.

Matières très-pauvres.

6° *Crasses de zinc* (mélange de zinc métallique et d'oxyde de zinc). Employées pour la fabrication du sulfate de zinc à l'usine de Javel (Paris). Contiennent des traces de gallium.

7° *Blende jaune légèrement brunâtre, opaque* ([1]), *de Mandesse* (Gard). Montre d'assez faibles traces de gallium.

8° *Blende brune de Suède* (envoyée par la Société de la Vieille-Montagne). Donne de faibles traces de gallium.

9° *Blende noir-brun de Schwarzenberg* (Saxe). Riche en indium, mais ne contenant que de faibles traces de gallium.

10° *Blende en bâtons de la Nouvelle-Montagne,* avec

([1]) Contenant des géodes tapissées de petits cristaux jaunes transparents.



gangue calcaire. A fourni de très-faibles traces de gallium.

Matières n'ayant pas donné trace appréciable de gallium.

Blende rubanée de la Vieille-Montagne.

Galènes de Pierrefitte et autres.

Tuties de Corphalie.

Zinc laminé provenant des usines de la Vieille-Montagne et employé à Cognac dans les constructions.

Calamines carbonatées de Sardaigne. Deux échantillons.

Calamines carbonatées du Gard. Deux échantillons.

Acide chlorhydrique du commerce.

Acide nitrique du commerce.

IX.

Je ne terminerai pas ce Mémoire sans rappeler qu'une Note très-intéressante a été publiée, le 22 novembre 1875, dans les *Comptes rendus,* par M. Mendeleef, relativement à la classification des corps simples, à la prévision des éléments inconnus et au calcul de leurs propriétés probables.

Parmi les nombreux éléments hypothétiques dont l'existence est indiquée par l'ingénieuse classification de M. Mendeleef, il en est un qui, d'après l'ensemble de ses propriétés calculées, semble se rapporter au gallium, dont il s'éloigne cependant à quelques égards.

Ainsi qu'il arrive fréquemment lorsque deux personnes s'occupent indépendamment de recherches analogues, les théories du savant physicien russe s'accordent avec les miennes sur certains points, tandis qu'elles en diffèrent sur d'autres.

Je reviendrai plus tard, j'espère, sur le travail de

M. Mendeleef, en faisant connaître mes propres essais de classification chimique. Pour le présent, je me borne à dire que l'analogie des spectres de l'aluminium, du gallium et de l'indium m'a frappé dès mes premières observations des raies Gaα417,0 et Gaβ403,1. J'ai tout aussitôt calculé l'équivalent probable du nouveau métal en combinant l'application de mes lois spectrales (voir *Comptes rendus*, 24 janvier 1870, p. 146, et 2 mai 1870, p. 977) avec mes idées théoriques sur la classification des éléments.

Ces remarques furent communiquées à M. Wurtz et à d'autres savants; mais, en présence de la difficulté d'établir nettement les réactions et la fonction chimique du gallium avec la matière si impure et si rare que je possédais à cette époque, j'ai jugé prudent d'annoncer simplement les *faits* que j'avais observés, remettant à plus tard l'exposé des considérations théoriques.

Je dois dire également que j'ignorais la description faite par M. Mendeleef des propriétés de son métal hypothétique. J'ajouterai même que cette ignorance m'a peut-être été favorable en ce sens que j'aurais éprouvé des retards si j'avais été entraîné à chercher le gallium dans les précipités formés par l'ammoniaque et non dans les solutions ammoniacales qui le retiennent totalement, ou presque totalement, quand il est en faible quantité.

En effet, les propriétés du métal hypothétique de M. Mendeleef devaient « présenter la moyenne entre celles de l'aluminium et celles de l'indium ». Or l'oxyde d'indium est considéré comme à peu près insoluble dans l'ammoniaque et cette propriété est utilisée pour son extraction. Quant à l'alumine, sa solubilité dans l'ammoniaque, quoique faible *en présence de sels ammoniacaux*, est sensible.

Tant que je possédais seulement quelques milligrammes de composés impurs du gallium, j'admettais que la grande délicatesse de la réaction spectrale et l'extrême exiguïté des quantités sur lesquelles j'opérais pouvaient à la ri-

gueur m'avoir fait estimer trop haut la solubilité de l'oxyde de gallium dans l'ammoniaque relativement à celle de l'alumine; mais des expériences plus récentes s'accordent avec mes premières observations pour attribuer à l'oxyde de gallium une solubilité dans l'ammoniaque plus grande que celle de l'alumine (p. 119).

Nous avons vu (p. 121) que, lorsqu'on fractionne la précipitation par le carbonate de soude, l'oxyde de gallium semble bien se précipiter avant l'alumine et se dépose manifestement avant l'oxyde d'indium. D'après les prévisions théoriques, la précipitation de l'oxyde de gallium devrait être intermédiaire entre celles de l'oxyde d'indium et de l'alumine.

L'extrême fusibilité du gallium paraît également difficilement conciliable avec ce que la théorie permettait d'attendre.

On voit que, malgré le mérite incontestable des hypothèses de M. Mendeleef, plusieurs des réactions et qualités du nouveau métal diffèrent suffisamment de ce qu'indique la théorie pour avoir rendu bien problématique le succès d'une recherche qui aurait été uniquement guidée par cette théorie et aurait porté sur un minerai très-pauvre en gallium.

Il me paraît donc vraisemblable que, sans la méthode expérimentale particulière que j'ai suivie, les calculs de M. Mendeleef, non plus que mes propres hypothèses, n'auraient conduit de longtemps à la connaissance du gallium.

Cependant la découverte du nouveau métal donne aujourd'hui aux classifications destinées à prévoir l'existence des éléments inconnus une importance qu'il était impossible, je crois, de leur accorder lorsque aucun fait positif n'était venu fixer les idées. Je n'ai pas besoin d'insister sur l'extrême intérêt qui s'attache particulièrement à la confirmation des vues de M. Mendeleef en ce qui concerne la densité du gallium.

Maintenant on sait qu'en Chimie minérale (tout aussi bien qu'en Chimie organique) les classifications naturelles approchent assez de la vérité pour que les données théoriques qui en découlent puissent désormais être utilisées dans la Science. Il ne faut pas toutefois attribuer à ces hypothèses une signification trop absolue; mais s'en servir comme d'indications encore un peu vagues, quoique assez probablement vraies *dans leur ensemble* pour motiver raisonnablement des recherches et surtout l'institution de nouvelles méthodes expérimentales dont l'application manque rarement de conduire à des résultats intéressants.

LA FORMULE DES SEICHES;

PAR M. LE Dr F.-A. FOREL,

Professeur à l'Académie de Lausanne.

Je me suis fondé sur les faits suivants pour établir la théorie qui fait, des *seiches* des lacs, des vagues d'oscillation fixe (vagues de balancement, oscillation stationnaire mononodale), oscillant suivant le diamètre longitudinal et le diamètre transversal des lacs.

Les seiches sont des mouvements rhythmiques; leur durée est indépendante de leur amplitude; leur durée est en rapport avec les dimensions des lacs : elle est d'autant plus grande que le lac est plus long et moins profond; dans le même lac, les seiches transversales, qui oscillent suivant le petit diamètre, ont une durée moins longue que les seiches longitudinales qui oscillent suivant le grand diamètre. Des observations simultanées, faites aux deux extrémités d'un même lac, montrent l'eau s'élevant à l'une des extrémités, pendant qu'elle s'abaisse à l'autre, et *vice versa;* les tracés obtenus par mon limnimètre enregis-

treur, et dont j'ai publié récemment quelques exemples, ont démontré, d'une manière indiscutable, la réalité de la plupart de ces faits. Je puis offrir aujourd'hui en complément de cette démonstration la vérification mathématique.

Je dois à l'obligeance de M. C. von der Mühll, professeur à Leipzig, la communication d'un travail de son grand-père, J. Rod. Mérian (de Bâle), sur les mouvements des liquides dans les bassins (*Ueber die Bewegung tropfbarer Flüssigkeiten in Gefässen,* Basel, 1828). Dans cette dissertation, je trouve la formule

$$t = \sqrt{\frac{\pi l}{g}} \left(\frac{e^{\frac{\pi}{l}h} + e^{-\frac{\pi}{l}h}}{e^{\frac{\pi}{l}h} - e^{-\frac{\pi}{l}h}} \right)^{\frac{1}{2}},$$

qui exprime la durée t d'une oscillation, soit vague de balancement, en fonction de la longueur l et de la profondeur h du bassin (t est la durée d'une demi-oscillation, soit du mouvement d'élévation, soit du mouvement de descente de l'eau).

Après avoir vérifié la justesse de cette formule, en l'appliquant aux mouvements de balancement de l'eau dans un bassin à expériences, dont les parois sont planes et le fond régulier, j'ai cherché à l'appliquer aux seiches, mouvements analogues, mais de proportions gigantesques, et oscillant dans des lacs à bassin irrégulier et à fond inégal. Pour cela, j'ai utilisé ce fait d'expérience, que la durée de l'oscillation fixe n'est pas sensiblement modifiée si l'on fait varier l'inclinaison du fond du bassin ; c'est la profondeur moyenne, et non la profondeur maxima, qui règle la durée de l'oscillation. J'ai supposé ensuite que, dans un bassin à fond inégal, comme le plancher d'un lac, c'est aussi la profondeur moyenne qui détermine la durée de l'oscillation. J'appelle p cette profondeur

moyenne, et, pour la commodité des calculs, je transforme l'équation de Mérian dans la forme suivante :

$$t = \sqrt{\frac{\pi l}{g} \frac{\left(e^{\frac{\pi}{l}p}\right)^2 + 1}{\left(e^{\frac{\pi}{l}p}\right)^2 - 1}};$$

d'où j'ai déduit la valeur de p,

$$p = \frac{l}{\pi} \frac{\log \sqrt{\frac{t^2 + \frac{\pi}{g} l}{t^2 - \frac{\pi}{g} l}}}{\log e};$$

les formules s'appliquent d'une manière très-intéressante aux seiches des lacs.

Exemples : I. La durée des seiches du lac Léman est de 10 minutes, $t = 300^s$; la largeur du lac étant de $13^{km},8$, le calcul donne pour la profondeur moyenne 216 mètres, chiffre très-admissible, la profondeur maxima étant 334 mètres, et la profondeur allant régulièrement en décroissant jusqu'à 70 mètres à l'extrémité orientale et à 190 mètres à l'extrémité occidentale du grand lac.

II. La durée des seiches longitudinales du lac de Neuchâtel est de 2840 secondes; la longueur du lac est de $38^{km},2$, la profondeur maxima 135 mètres, la profondeur moyenne calculée 72 mètres.

III. La durée des seiches longitudinales du lac de Brienz est de 574 secondes, la longueur du lac est de $13^{km},7$, la profondeur maxima 261 mètres, la profondeur moyenne que donne le calcul 233 mètres. Ce lac est remarquable, entre tous, par son fond plat et égal sur la plus grande partie du bassin.

En somme, tous ces résultats sont très-suffisamment conformes à ce que nous connaissons de la configuration

de nos lacs, et la plupart des calculs que j'ai pu faire ont assez bien concordé avec les faits pour que je puisse donner ces formules comme satisfaisantes.

J'ai cependant une ou deux exceptions apparentes, que j'attribue à des erreurs d'observation; celle qui m'inquiétait le plus avait rapport au lac de Walenstadt. La longueur de ce lac est de $15^{km},5$; la durée des seiches, telle que je l'ai mesurée en 1874, de 871 secondes. D'après ces chiffres, la profondeur moyenne est de 128 mètres. Or la profondeur maxima attribuée à ce lac, à la suite des travaux de sauvetage du bateau à vapeur *le Dauphin*, sombré dans les grands fonds en 1850, était de 114 mètres. Si ce chiffre était bien la profondeur maxima du lac, la formule ne s'appliquerait plus à la durée de ses seiches. J'ai été vérifier la profondeur de ce lac, et j'ai eu la satisfaction, dans une série suffisante de sondages, de trouver une profondeur maxima de 138 mètres et une profondeur moyenne de 125 à 130 mètres, le fond du lac étant presque plat sur une très-grande étendue de sa surface. J'ai ainsi, par cette correction, confirmé la justesse de la formule, et j'ai lieu d'espérer que les deux ou trois exceptions apparentes qui m'étonnent encore se résoudront aussi heureusement devant des observations mieux faites.

Je me crois donc en droit de conclure que la formule de Mérian, qui détermine la durée du mouvement d'oscillation fixe de l'eau, en fonction de la longueur et de la profondeur du bassin, est applicable aux seiches des lacs; que, dans la forme que je lui ai donnée, elle peut être utilisée pour déterminer la profondeur moyenne d'un lac, étant connue la durée de ses seiches; enfin que, dans ses relations mathématiques, je trouve la confirmation de ma théorie des seiches : vagues de balancement de l'eau des lacs.

NOTE HISTORIQUE SUR LA CONSTITUTION DE LA MATIÈRE;

PAR M. ALFRED DITTE,
Professeur à la Faculté des Sciences de Caen (1).

L'étude approfondie des questions de Physique et de Chimie qui se rattachent à la nature intime des corps a donné lieu, depuis quelques années, à de nombreuses recherches théoriques et expérimentales; aussi la Science s'est-elle enrichie de découvertes importantes qui sont venues répandre une vive lumière sur certains points du sujet en discussion.

Je voudrais présenter ici une analyse rapide des principales idées que l'homme s'est faites sur la constitution de la matière qui l'environne, sans avoir d'autre prétention, du reste, que celle d'exposer les idées théoriques acceptées aujourd'hui, et que les découvertes récentes confirment chaque jour davantage, tout en les rapprochant de celles qui furent autrefois en faveur.

L'esprit humain s'est de tout temps heurté à des questions difficiles : L'espace est-il indéfini? et, s'il l'est, dans quel sens? Le monde matériel a-t-il une étendue illimitée, et tous les points de cette étendue sont-ils également remplis de matière? Existe-il des atomes, ou la matière est-elle indéfiniment divisible? Voilà des problèmes dont la discussion dure depuis que les hommes raisonnent. A chacun de nous, dès que notre intelligence scientifique

---

(1) Je n'avais pas, en écrivant cette Note, la prétention de la voir figurer aux *Annales de Chimie et de Physique* : c'est à la pensée de M. Dumas, qui a jugé qu'elle peut présenter quelque intérêt pour les physiciens et pour les chimistes, et au désir qu'il a bien voulu en exprimer, qu'elle doit d'être insérée dans ce Recueil.

s'éveille, les mêmes vieilles questions se posent aussi neuves que toujours, et elles forment une partie aussi essentielle de la science du XIX[e] siècle que de celle du V[e] siècle avant Jésus-Christ.

Considérons une portion quelconque de matière, une goutte d'eau, par exemple ; nous savons la partager en deux parties qui, sauf les dimensions absolues, sont tout à fait semblables à la goutte elle-même et conservent ses propriétés, de telle sorte que nous pouvons diviser ces parties à leur tour. Continuons à répéter cette division, nous arriverons à des portions de goutte d'eau tellement petites que nous ne pourrons plus les manier ni les voir ; mais nous savons qu'il serait possible de pousser la division beaucoup plus loin si nos sens étaient plus puissants ou nos instruments plus délicats. Jusqu'ici tout le monde est d'accord, mais voici que se pose la question embarrassante : Cette subdivision peut-elle être indéfiniment répétée ? Les avis ont été bien longtemps partagés.

En nous reportant à vingt-deux siècles en arrière, nous trouvons déjà des hommes de haute valeur qui dévouaient leur vie à l'étude de la nature, et qui cherchaient à pénétrer, à force de persévérance, ses secrets les mieux gardés. Dès l'an 460 avant notre ère, l'un de ces philosophes, Empédocle, s'était fait une opinion bien arrêtée sur la constitution intime des corps ([1]), et tout en admettant l'existence de quatre éléments, le feu, l'air, l'eau et la terre, il ne voyait pas en eux le dernier terme à considérer dans la matière. « Comme l'expérience, dit-il, apprend que ces éléments peuvent éprouver des changements divers, il est clair qu'ils ne sont rien moins qu'immuables », et il admet, en conséquence, que, tels que l'observation nous les présente, ils sont composés « d'une multitude de particules

---

([1]) ARISTOTE, *Metaphysic.*, Liv. I, Ch. IV.

très-petites, indivisibles et insécables qui sont les véritables éléments des corps de la nature; ces particules élémentaires sont invariables, indestructibles, éternelles, et les changements de la matière dépendent de leurs combinaisons ou de leurs déplacements. Au reste, ces éléments qui constituent tous les corps ne sont pas tous homogènes, car ceux de l'air se combinent avec ceux de l'eau, pour donner naissance à tel ou tel corps, et ainsi des autres. » On le voit déjà, la théorie d'Empédocle ne s'éloigne pas beaucoup de celle que les chimistes professent aujourd'hui.

Son contemporain Leucippe est le véritable créateur du système atomistique. Pour lui aussi, les quatre éléments ne sont que des composés dont les dernières particules n'admettent plus de division. « Elles sont immuables, et tellement petites, que nos sens sont impuissants à les saisir. De plus, ajoute-t-il, les atomes sont continuellement soumis à un mouvement intérieur, cause de toute combinaison et de toute destruction, et leurs changements expliquent toutes les variations de forme des corps matériels; enfin la forme et la grandeur de ces atomes sont différentes, ainsi que leur vitesse; les atomes ronds qui constituent le feu, sont ceux qui se meuvent avec le plus de rapidité (1). »

Quelques années plus tard, Démocrite développe et amène à son plus haut degré de perfection le système atomique de Leucippe. « Du principe, dit-il, que rien ne se fait de rien, découle la nécessité d'admettre des atomes; car, si tout corps est divisible à l'infini, et que la division ne s'arrête jamais, il arrivera de deux choses l'une : ou il ne restera rien, ou il restera quelque chose. Dans le premier cas, le corps ne se composerait de rien, ou il ne serait

(1) ARISTOTE, *De generatione et corruptione*, Liv. I, Ch. VIII; *De cœlo*, Liv. III, Ch. IV.

formé que d'une réalité apparente. Dans le second cas, on peut se demander : que reste-t-il? une quantité ou une étendue? Mais alors la division n'est pas épuisée. Ne reste-t-il que des points? Mais, quel que soit le nombre des points que l'on additionne, il ne donnera jamais une étendue. Donc il faudra admettre des éléments réels et indivisibles [1]. Ces éléments ou atomes sont variables en grosseur ou en poids; ils sont de plus impénétrables. Deux d'entre eux ne pourront jamais occuper simultanément le même espace, et chacun résiste à celui qui tend à le déplacer; cette résistance donne lieu à un mouvement oscillatoire qui se communique à tous les atomes voisins, ceux-ci, à leur tour, le transmettent aux atomes plus distants : de là un mouvement gyratoire, une rotation qui est le type de tous les mouvements de ce monde » [2].

Démocrite forma de nombreux disciples. Parmi les plus célèbres, Métrodore le Sceptique, Nessus de Chios, Diogène de Smyrne et Nausiphane propagèrent à l'envi les idées de leur maître. Environ deux siècles après, elles atteignirent, avec Épicure, leur développement le plus complet.

D'un autre côté, à peine établie par Démocrite, la théorie atomique avait reçu d'Anaxagore de Clazomènes le service le plus important qui restait à lui rendre. Le maître de Socrate imagina, en effet, une théorie qui contredit si exactement celle des atomes, que la vérité ou la fausseté de l'une implique de toute nécessité la fausseté ou la vérité de l'autre.

Revenons, pour un instant, à notre goutte d'eau de tout à l'heure. Anaxagore admet que les parties ou divisions de cette goutte sont absolument semblables à la goutte entière, la dimension d'un corps ne comptant pour rien quand il

---

(1) Aristote, *De generatione et corruptione*, Liv. I, Ch. II et VIII.

(2) Plutarque, *De placitis philosophorum*, Liv. I, Ch. XXVI. — Hoefer, *Histoire de la Chimie*, t. I, p. 86.

s'agit de la nature de sa substance; donc, si la goutte entière était divisible, ses parties le sont aussi jusqu'à la plus petite, et cela indéfiniment. Cette affirmation que les parties d'un corps sont absolument semblables au tout constitue le point essentiel de cette théorie et lui a valu son nom de doctrine de l'homéomérie ou de l'homogénéité.

Un autre caractère très-net la distingue de la théorie des atomes. Tandis que Démocrite et son école essayent d'expliquer tous les phénomènes du monde par la seule action des forces et des agents physiques, Anaxagore ([1]) place la cause de l'ordre et du mouvement de la matière en dehors d'elle-même. La matière subtile qui, pour les autres philosophes, est la cause du mouvement et des changements de la matière plus grossière est rejetée par lui dans la catégorie à laquelle est opposé le principe actif. Ce principe possède à ses yeux tous les attributs de l'intelligence suprême, qui ne peut être représentée sous aucune forme matérielle ([2]).

Les idées d'Anaxagore, tout d'abord soutenues par Diogène d'Apollonie et Archélaüs de Milet, sont les mêmes que Platon, puis Aristote, développèrent un peu plus tard. Dès cette époque reculée, l'esprit humain cessa d'imaginer des doctrines nouvelles sur la nature de la matière; on se borna à commenter, en les défigurant parfois, les idées des anciens. Épicure et ses partisans empruntèrent à Démocrite la théorie des atomes et des subtiles émanations des corps; sous le nom de *doctrine du feu universel,* elle est, au fond, la base de la Physique de Zénon. D'autre part, Andronicus, Cratippe, Simplicius, Alexandre d'Aphrodisie commentèrent habilement et propagèrent les doctrines d'Aristote; on les retrouve encore, quoique bien travesties et enveloppées de formes mystiques, dans Apol-

---

([1]) Aristote, *Metaphysic.*, Liv. I, Ch. IV.
([2]) Aristote, *Physic.* (*Commentaire de Simplicius*, p. 38-336).

lonius de Tyane, Nicomaque, Plutarque, puis chez les néoplatoniciens de l'école d'Alexandrie, Plotin, Porphyre, Jamblique et Proclus, qui les conduisirent jusqu'au VIe siècle de l'ère chrétienne ([1]).

Le moyen âge n'offre guère, sur la question qui nous occupe, que des commentaires de peu de valeur, et pendant une longue période d'années on suit presque aveuglément les idées des anciens; les deux théories opposées comptent des partisans convaincus jusqu'au XVIIe siècle, où nous voyons Gassendi défendre énergiquement l'existence des atomes, tandis que Descartes soutient avec non moins d'ardeur l'opinion d'Aristote.

A la vérité, quand on considère les diverses conditions physiques de la matière qui passe successivement à l'état solide, liquide et gazeux, il est bien difficile d'échapper à cette persuasion que la structure moléculaire est plus compliquée dans les solides que dans les liquides, dans les liquides que dans les gaz, et qu'elle le devient de moins en moins dans ces derniers à mesure qu'ils sont plus raréfiés. A la suite de cette désagrégation purement physique, nous pouvons aujourd'hui, grâce à la belle découverte de M. Henri Sainte-Claire Deville, ajouter la désagrégation chimique ou dissociation régie par les mêmes lois que les changements d'état physique ([2]). Or, quand ce dernier mode de division intervient, l'esprit se refuse à concevoir à quel degré de rareté la matière peut atteindre; il n'est donc pas surprenant que des systèmes philosophiques aient considéré la matière comme une masse continue, iden-

---

([1]) PLATON, *Timée*. — SIMPLICIUS, *Commentaire de la Physique*. — ALEXANDRE D'APHRODISIE, *Quæstiones natur.*, Liv. II; *Commentaire des météorologiques*. — HOEFER, *Histoire de la Chimie*, t. I, première époque, partie théorique : *passim*.

([2]) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Leçons sur la dissociation*, professées devant la Société chimique de Paris, 1864. — P. SECCHI, *L'unité des forces physiques*, Liv. IV.

tique à elle-même dans toutes ses parties, quelque petites que notre imagination se les figure, et pouvant se résoudre en systèmes élémentaires de plus en plus simples, sans qu'on puisse assigner une limite à cette simplification.

La raison nous dit cependant que cette raréfaction doit avoir une limite. Il ne suffit pas, en effet, d'affirmer que la matière est continue, il faudrait l'établir, et cette hypothèse est absolument incompatible avec les phénomènes du mouvement; par suite, aussi éloigné qu'on suppose le dernier degré d'atténuation de la matière, celle-ci est en définitive toujours formée de volumes discontinus ou d'atomes. Du reste, la loi des proportions définies qui conduit les chimistes à constater le fait expérimental de l'équivalence entraîne également la constitution atomique comme déduction logique de ce fait [1]. Que les atomes soient identiques entre eux ou qu'ils soient de plusieurs espèces, toujours est-il qu'on est forcé de reconnaître la matière comme formée de molécules distinctes; cette doctrine, qui n'a rien que de très-rationnel, découle naturellement de tous les faits observés; elle est la seule acceptée aujourd'hui.

La théorie atomique, telle qu'Épicure l'a développée, telle que Lucrèce l'a exposée avec une vivacité, un éclat, une éloquence qui font du poëme de la nature un des chefs-d'œuvre de la littérature latine, telle enfin que les découvertes modernes conduisent à la formuler, ne se borne pas à établir l'existence des molécules : elle affirme que ces molécules sont toujours en mouvement, lors même que la matière qu'elles constituent semble en repos. Ces mouvements moléculaires sont difficiles à constater dans les solides, mais, dans les liquides et dans les gaz, les

---

(1) *Voir*, à ce sujet, M. Dumas, *Mémoire sur les équivalents des corps simples* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 709).



atomes qui ne sont pas renfermés dans des limites définies accomplissent leurs déplacements à travers toute la masse, lors même qu'elle n'est troublée par aucun mouvement visible. Ces phénomènes de diffusion, comme on les appelle, qui sont une des preuves les plus convaincantes du mouvement des molécules, sont facilement accessibles à l'expérience. Ils ont fourni à Graham ([1]) le sujet d'importantes recherches, que bientôt de nombreux physiciens ont étendues et complétées. Les corps les moins volatils en apparence peuvent servir eux-mêmes à montrer cette diffusion de la matière : ainsi deux solides très-rapprochés peuvent imprimer leur image l'un sur l'autre; une médaille, par exemple, placée pendant quelque temps sur une glace, y laisse souvent une empreinte distincte, et, quand elle est invisible, il suffit de souffler légèrement sur la glace pour la voir apparaître aussitôt.

L'étude de la diffusion qui établit d'une manière si nette l'existence du mouvement intérieur des molécules permet aussi d'évaluer la vitesse de ce mouvement. Elle nous apprend qu'une molécule d'hydrogène possède une vitesse moyenne de 1859 mètres par seconde ([2]); que celle d'oxygène est de 465 mètres; celle de l'acide carbonique de 396 mètres, et que nous devons concevoir les molécules d'air qui nous environnent comme volant de tous côtés, dans toutes les directions, avec une vitesse de 25 kilomètres par minute environ. Si tous ces atomes suivaient la même direction, ils constitueraient un vent soufflant avec une violence telle, que le gaz qui sort de la bouche d'un canon ne l'atteint qu'à peine, et si nous restons debout au milieu de cette effroyable tempête, c'est que les

---

([1]) GRAHAM, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXII, p. 181.

([2]) MAXWELL, *Les molécules des corps* (*Revue scientifique*, 18 octobre 1873).

molécules se meuvent dans tous les sens imaginables, que celles qui nous frappent par derrière nous donnent la force de supporter celles qui nous arrivent au visage, tandis que toutes ensemble maintiennent en équilibre les fluides de notre corps.

Ces molécules, qui se heurtent contre les murs qui nous environnent, frappent également contre les parois des vases qui les renferment, contre tout ce qui est placé au milieu d'elles, et la succession de ces coups si rapides est précisément la seule cause de ce qu'on appelle la *pression de l'air*, des gaz et des vapeurs; si, pour une vitesse donnée des molécules, leur nombre varie, comme chacune d'elles frappe en moyenne les parois du vase le même nombre de fois, avec une impulsion de même étendue, elle concourt pour une part égale à la pression totale. La pression dans un vase est donc proportionnelle au nombre des molécules qui frappent ses parois, c'est-à-dire à la quantité de gaz qu'il contient. Le fait du mouvement moléculaire nous conduit ainsi à l'explication dynamique complète de la loi de Mariotte.

Mais ces molécules ne frappent pas seulement contre les parois qu'elles rencontrent. En raison de leur nombre immense, et de ce fait qu'elles vont dans toutes les directions, il est certain qu'elles ne peuvent éviter de s'entre-choquer. Or, toutes les fois que deux molécules se rencontrent, elles changent toutes deux de chemin et partent dans des directions nouvelles; de sorte que, malgré leur vitesse considérable, elles peuvent mettre un temps fort long avant de se trouver à une grande distance de leur point de départ. C'est ainsi que, lorsqu'on débouche un flacon d'ammoniaque, les molécules de ce gaz, s'échappant avec une vitesse de 600 mètres à la seconde, l'odeur en devrait être instantanément perçue à cette distance; mais, comme chaque molécule d'ammoniaque est heurtée de tous côtés par les molécules d'air, et qu'elle subit environ 8 milliards

de ces collisions par seconde, sa trajectoire est singulièrement modifiée, et l'on comprend qu'elle puisse n'avancer que fort peu, tout en faisant beaucoup de chemin.

Cette très-grande vitesse des molécules est particulière aux gaz : elle est bien moindre dans des liquides; l'étude de la diffusion dans ces corps permet cependant d'y constater le mouvement moléculaire et d'en mesurer la vitesse; on trouve ainsi que le chemin effectué par une molécule d'un gaz en une seconde, une molécule d'un liquide met un jour entier à le parcourir.

Des considérations appuyées soit encore sur les faits de diffusion, soit sur l'épaisseur des bulles de savon, soit sur d'autres phénomènes, permettent de se rendre compte, jusqu'à un certain point, des dimensions des molécules. Loschmidt en 1865, M. Stoney en 1868, sir W. Thomson en 1870 [1], quoique partis de considérations bien différentes, ont publié des résultats de même nature. Dans un centimètre cube d'un gaz quelconque, à la température et à la pression normales, il y aurait, d'après ces savants, environ 19 millions de milliards de molécules; dans les liquides et les solides transparents, la distance moyenne des centres de deux molécules contiguës serait comprise entre un dix-millionième et deux cent-millionièmes de millimètres; mais ces nombres n'offrent plus le degré d'exactitude de ceux qui représentent les vitesses et nous quittons ici la sphère des faits positifs pour nous rapprocher du domaine des conjectures.

Au reste, avant de chercher à mesurer les dimensions des molécules, il y a lieu de se demander si elles en ont, et ici la question s'obscurcit. « Dans l'opinion d'Ampère, dit Cauchy, les dimensions des atomes dans lesquels résident les centres d'actions moléculaires ne doivent pas

---

[1] Sir W. THOMPSON, *Les dimensions des atomes* (*Revue scientifique*, 16 mars 1872).

être considérées seulement comme très-petites relativement aux distances qui les séparent, mais comme rigoureusement nulles; en d'autres termes, les atomes n'ont pas d'étendue. » Faraday, lui aussi, réduit les atomes à de simples centres d'action; beaucoup de savants se rattachent aujourd'hui à cette théorie, et en voici la raison :

Dans l'ordre des faits physico-chimiques, le mouvement est en réalité la chose appréciable et indiscutable, c'est un fait de conscience. Nous ne connaissons le monde extérieur et nous-mêmes que par le mouvement, et cette idée de mouvement se réduit en dernière analyse à une succession de sensations. S'il y a mouvement, dit-on, quelque chose se meut, et c'est ce quelque chose qu'on appelle *corps*, objet matériel; mais ici nous ne sommes plus en présence d'un fait indiscutable; notre intelligence dépasse la limite des faits, et la preuve en est que ce qui se meut et que les uns appellent *matière*, d'autres en font des points sans étendue, des centres de forces sans dimensions; donc l'idée de mobile n'implique pas nécessairement l'idée de matière. D'ailleurs, nous apprécions la matière par sa propriété essentielle sans laquelle elle est inconcevable, par son impénétrabilité, qui n'est au fond que la résistance au mouvement. « La preuve dernière, dit Herbert Spencer, que nous avons de l'existence de la matière, c'est qu'elle est capable de résister. » Or nous ne pouvons apprécier cette résistance que par l'effort que nous faisons contre cette matière, c'est-à-dire par un mouvement musculaire, par la sensation qui l'accompagne et dont nous avons conscience; le corps mû se réduit donc en dernier lieu à un mouvement [1].

Mais, que chaque atome soit impénétrable et occupe l'étendue d'un espace solide bien défini, ou bien qu'il se

---

[1] M. BEAUNIS, *La force et le mouvement* (*Revue scientifique*, 24 janvier 1874).



réduise au centre géométrique de cet espace, mais en agissant jusqu'à une certaine distance de ce centre, de façon à produire l'impénétrabilité, pratiquement parlant, les résultats sont les mêmes, et, sans nous arrêter plus longtemps sur cette question délicate qui nous conduirait aux confins de la Métaphysique, poursuivons notre examen. Jusqu'ici, la matière que nous avons considérée est celle de tous les corps pesants qui nous entourent; mais, de ce que l'action de la matière pondérable est seule perceptible à nos sens, s'ensuit-il qu'elle soit la seule dont il faille considérer les effets et l'influence? C'est ce que nous allons examiner maintenant.

Outre les quatre éléments ordinaires, déjà, parmi les anciens, Platon et Aristote en admettaient un cinquième. Ce n'était ni le feu, ni l'air, ni l'eau, mais une substance capable de revêtir toutes ces formes, une matière première nourricière de tous les corps, plus mobile que le feu, dont le ciel serait formé, et d'où la chaleur des animaux dériverait elle-même. Dix-huit siècles après, Descartes revient à cette idée, et, pour expliquer les mouvements des astres, il suppose les espaces célestes remplis d'une matière très-subtile, d'un milieu universel. Cette idée, mal comprise par son auteur, se perfectionna dans l'école cartésienne à tel point, que les couleurs dont Newton faisait encore une propriété absolue des rayons lumineux, déjà Malebranche les regardait comme dépendant seulement de la différence des longueurs d'ondes propres au milieu qui les propageait. Ce qui n'était alors qu'une simple hypothèse est devenu depuis l'expression d'un fait, et l'on ne peut plus comprendre aujourd'hui les phénomènes physiques sans admettre l'existence de l'éther (1). « Elle est, dit Lamé, incontestable-

(1) Sur l'idée d'éther, *voir* Grove, *Corrélation des forces physiques.* — P. Secchi, *L'unité des forces physiques*, Liv. II, Ch. III et IV. — Lamé, *Théorie mathématique de l'élasticité,* 1852, p. 327.

ment démontrée par la propagation de la lumière dans les espaces planétaires, par l'explication si simple, si complète de la diffraction de la théorie des ondes, et les lois de la double réfraction prouvent avec non moins de certitude qu'il existe dans tous les milieux diaphanes. » Il y a donc dans l'espace, et à l'intérieur de tous les corps, une matière subtile, qui par son inertie est capable d'éteindre les mouvements des masses pondérables, et qui, en vertu de ses conditions d'équilibre et de pression, peut maintenir les masses pesantes à leurs distances respectives, ou déterminer leurs rapprochements. Entre l'éther et la matière commune qui constitue les corps dits *pondérables*, il n'y a pas de différence de substance, il n'y en a que d'état. En effet, l'éther est de la matière dans un état de désagrégation complète, d'atténuation telle, que, réduite à ses atomes élémentaires, elle pénètre partout, aussi bien dans les espaces planétaires que dans l'intérieur des corps. Sous sa forme éthérée, la matière n'a perdu aucune de ses qualités essentielles : elle est inerte, soumise à toutes les lois de la Mécanique, et, si on la qualifie quelquefois d'*agent immatériel*, c'est par un abus de mots, et seulement pour la distinguer de la matière pesante. Parfois, mais à tort, on regarde l'éther comme immatériel, parce qu'il est impondérable, confondant ici deux propriétés bien distinctes, l'inertie et la gravité. Or la première est seule une qualité essentielle de la matière, que l'on peut concevoir non pesante, mais qu'il est impossible de se figurer comme pouvant modifier d'elle-même son état actuel de mouvement ou de repos (¹).

L'éther pénétrant tous les corps, nous ne pouvons constater son poids. Il arrive pour lui ce qui s'est présenté pour l'air, dont la pesanteur ne fut pas soupçonnée jusqu'à ce qu'on eût imaginé des appareils propres à le condenser

(¹) P. Secchi, *L'unité des forces physiques*, Conclusion.

et à le raréfier. Ne pouvant peser l'éther, le seul moyen que nous ayons de prouver qu'il est matériel est de montrer qu'il est inerte, qu'il résiste au mouvement. Or cette résistance, qui, à la vérité, n'est appréciable que lorsque le corps est animé d'une vitesse énorme, est nettement manifestée par les mouvements moléculaires; l'analyse spectrale, en particulier, fournit un moyen très-précieux de la reconnaître.

La matérialité de l'éther une fois établie, considérons la vitesse de propagation de la lumière et nous en conclurons que le fluide éthéré doit être extrêmement élastique; de même, les phénomènes de la polarisation nous apprennent qu'il est formé d'atomes séparés. Mais les termes de comparaison nous manquent jusqu'à présent d'une manière absolue pour chercher un rapport entre sa densité et celle de la matière pondérable. On a quelquefois considéré cette densité comme très-faible; mais alors il est bien difficile de comprendre, malgré l'extrême petitesse d'amplitude de la vibration, comment un milieu extrêmement rare peut propager un mouvement avec l'incroyable rapidité de 946 millions de milliards de vibrations par seconde, vitesse qui caractérise l'onde chimique extrême du spectre solaire; au contraire, cette propagation s'explique en attribuant à l'éther une densité considérable, ce qui peut avoir lieu sans apporter aucune perturbation aux mouvements planétaires, s'il est lui-même, ce que rien n'infirme, le principe de la gravité (1).

Ainsi la matière éthérée qui remplit tous les espaces ne diffère par aucune propriété essentielle de la matière pesante, qui, sur notre globe, affecte nos sens. Le spectroscope, qui nous a donné un des moyens d'établir cette vé-

---

(1) Sur la densité de l'éther, *voir* Lamé, *Journal de l'École Polytechnique*, t. XIV, 23e Cahier, p. 249. — Cauchy, *Exercices d'Analyse et de Physique mathématique*, t. I.

rité, va nous fournir encore une des preuves les plus splendides de l'identité de la matière dans tout l'univers. Il nous permet, en effet, de soumettre les astres à l'analyse chimique la plus délicate, en examinant simplement, par des procédés spéciaux, la nature de la lumière qu'ils nous envoient. Au point de vue de l'analyse spectrale, on peut, comme l'a fait le P. Secchi (1), classer les étoiles en trois catégories; il semble que, plus une étoile est chaude, plus son spectre métallique est simple, et que les éléments métalliques s'y font voir dans l'ordre de leur poids atomique; ainsi nous voyons des étoiles très-brillantes, comme Sirius, où l'on ne trouve que de l'hydrogène, mais en quantité énorme, et un peu de magnésium; des étoiles plus froides, dont notre soleil fait partie, et dans lesquelles on constate, outre ces deux corps, la présence du sodium, puis celle du calcium, du fer et d'autres métaux, mais jamais de métalloïdes. Il existe enfin une troisième classe d'étoiles, plus froides encore, ordinairement colorées en rouge, comme Aldébaran, dans lesquelles tous les éléments métalliques sont associés, où leurs lignes caractéristiques ne sont plus que peu ou point visibles et qui n'offrent que les spectres des métalloïdes et ceux des composés. Ainsi, plus une étoile est froide ou âgée, plus l'hydrogène libre y disparaît, et l'on n'en trouve plus sur la terre.

Il semble donc qu'on puisse, avec M. Lockyer (2), imaginer une dissociation céleste, plus complète que celle qui s'effectue dans nos fourneaux, et regarder les métalloïdes comme des composés qui sont dissociés par la température solaire, pendant que les éléments métalliques dont les poids atomiques sont les moindres, l'hydrogène et le magnésium, sont précisément ceux qui résistent seuls aux tem-

---

(1) P. Secchi, *L'unité des forces physiques*, p. 219.

(2) M. Lockyer, *Sur les éléments existant dans le Soleil* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, p. 1347, 1357).

pératures des étoiles les plus chaudes; pour établir que dans l'univers la matière est partout la même, il nous reste donc à constater que ces deux éléments sont identiques partout.

Or, en étudiant au spectroscope les longueurs d'ondes des différentes sortes de lumière, on a reconnu que non-seulement les molécules empruntées aux divers échantillons d'hydrogène et de magnésium de nos laboratoires subissent les mêmes périodes de vibration, mais que de la lumière vibrant identiquement de la même manière est émise par le Soleil et les autres étoiles; nous sommes assurés ainsi que des molécules de même nature que celles de notre hydrogène et de notre magnésium existent dans ces régions éloignées, ou au moins qu'elles y existaient, quand fut émise la lumière qui nous les fait voir.

Ainsi, de même que, en comparant les dimensions des édifices des Égyptiens et des Grecs, il nous apparaît qu'ils avaient une commune mesure, et que si aucun auteur n'avait conservé le fait que les deux nations employaient comme étalon de longueur la même double coudée royale du temple de Karnak, nous pourrions le conclure des édifices eux-mêmes; de même, dans les cieux nous découvrons par leur lumière, et par leur lumière seule, des étoiles si éloignées entre elles que rien de matériel ne peut jamais avoir passé de l'une à l'autre, et cette lumière, qui est pour nous la seule preuve de l'existence de ces mondes éloignés, nous montre jusqu'à l'évidence que chacun d'eux est construit avec des éléments premiers, identiques entre eux, et à ceux que nous trouvons sur notre planète,

L'ensemble des considérations qui précèdent nous amène à conclure, en définitive, que la matière, qu'elle soit ou non pondérable, et sous quelque état qu'elle se présente, est constituée par des atomes distincts, identiques entre eux, séparés les uns des autres, animés d'un mouvement continuel, et dont les dimensions absolues nous échappent

encore. Nous pouvons ainsi nous rendre compte des propriétés des corps, comprendre les divers phénomènes du monde matériel, et c'est à Démocrite que revient l'honneur d'avoir imaginé le premier l'hypothèse que la Science devait plus tard développer et confirmer.

Mais, si les atomistes ont raison contre Anaxagore sur la constitution de la matière, il reste vrai qu'Anaxagore a raison contre eux quand il proclame la nécessité de reconnaître une intelligence supérieure à la matière pour expliquer l'ordre universel et les lois qui y concourent. Il serait vraiment absurde de prétendre, avec certains philosophes, expliquer les actes de l'intelligence, par la seule activité de l'organisme, doué à cet effet d'une puissance extraordinaire.

Telle est l'analyse succincte des faits qui, sur cette question capitale de la constitution de l'univers, résument l'état actuel de nos connaissances. Nous les devons au travail opiniâtre de savants illustres, à la mémoire desquels est acquis le respect de l'humanité tout entière, mais il reste encore bien des questions obscures dont la solution exige un travail non moins soutenu. La génération actuelle ne reculera pas devant cette tâche qui s'impose à elle la première. Elle a pour la soutenir, dans cette œuvre laborieuse, l'exemple de ses maîtres, le désir de s'avancer après eux dans la voie qu'ils ont ouverte, et l'espérance d'agrandir un peu, pour ceux qui viendront après elle, la voie qui mène vers le vrai auquel nous aspirons tous, et vers le bien qui n'en peut jamais être séparé.

FORMATION THERMIQUE DE L'OZONE;

PAR M. BERTHELOT.

---

1. L'étude de la formation thermique de l'ozone offre un grand intérêt à cause des propriétés singulières de cette substance, isomérique avec l'oxygène, qui en est le seul élément et qui peut en être régénéré. Les conditions mêmes de cette formation ne sont pas moins remarquables; car elle a lieu sous l'influence de l'électricité, influence qui fournit si souvent l'énergie complémentaire, nécessaire à la génération des corps formés avec absorption de chaleur, tels que les oxydes de l'azote et l'acétylène. Les résultats auxquels je suis arrivé pour l'ozone ne démentent pas ces analogies.

2. J'ai fait passer un courant régulier d'oxygène pur et sec, d'abord à travers un tube (*voir* plus loin, p. 166 et 168) où le gaz subissait l'influence de l'effluve électrique (décharge silencieuse), puis dans une fiole calorimétrique renfermant 500 centimètres cubes d'une solution titrée d'acide arsénieux étendu ($2^{gr},475$ par litre, plus 5 centimètres cubes d'une solution d'acide chlorhydrique concentré). Une partie de l'ozone s'y changeait en acide arsénique, avec dégagement de chaleur; le surplus s'échappait avec l'excès d'oxygène, l'absorption de l'ozone par l'acide arsénieux n'étant pas instantanée.

Au bout de vingt à trente minutes, 6 à 9 litres d'oxygène ayant traversé le calorimètre, et l'élévation de température étant d'un tiers de degré, on cessait de donner l'effluve, et l'on poursuivait le courant d'oxygène pur, avec la même vitesse et dans les mêmes conditions, pendant vingt minutes. On avait eu soin d'ailleurs de faire la même opération pendant le même temps, avant de donner l'effluve. La température étant observée également pendant la durée de la

période préalable et pendant la durée de la période consécutive, on possède toutes les données nécessaires pour calculer la chaleur dégagée par la transformation de l'ozone gazeux et de l'acide arsénieux étendu en acide arsénique étendu.

La quantité même d'oxygène consommé pour cette transformation est obtenue par l'analyse de la solution arsénieuse du calorimètre. A cet effet, je prends la liqueur primitive, j'y verse un excès très-notable de permanganate très-étendu, et je décolore par une solution d'acide oxalique étendu, additionnée d'un grand excès d'acide sulfurique. On dépasse un peu la limite, puis on verse goutte à goutte du permanganate jusqu'à rétablissement de la teinte rose. On obtient ainsi des résultats très-sensibles et qui concordent à $\frac{1}{10}$ de milligramme près avec les résultats fournis par la pesée préalable de l'acide arsénieux. Mais il faudrait se garder de doser l'acide arsénieux *directement* par le permanganate, la limite de l'oxydation n'étant pas nette dans cette condition.

Après l'action de l'effluve, on titre de même l'acide arsénieux restant : ce qui donne par différence l'acide oxydé par l'ozone, et par conséquent le poids de l'oxygène absorbé. Quant au poids même de l'ozone, je le calcule, d'après les expériences de M. Soret et de M. Brodie, en admettant qu'il est triple du poids de l'oxygène absorbé par l'acide arsénieux.

3. Voici les résultats numériques que j'ai observés :

Poids de l'oxygène absorbé.	Poids de l'ozone correspondant.	Quantité de chaleur dégagée.
mgr	mgr	cal
30,3	90,9	118,2
51,9	155,7	223,7

D'où je déduis, pour 8 grammes (1 équivalent) d'oxygène, c'est-à-dire pour 24 grammes d'ozone $= O^3$:

$$+31^{Cal},4 \quad \text{et} \quad +34,4 :$$

la moyenne est + 32^{Cal},9. Mais j'adopterai de préférence la valeur + 34,4, obtenue dans les conditions expérimentales les plus précises et qui me paraît dès lors plus voisine de la vérité.

Or la chaleur dégagée par l'oxydation de l'acide arsénieux étendu, au moyen de l'oxygène libre, déterminée par voie indirecte, a été trouvée :

Par M. Favre....	+ 19,55	Moyenne...	+ 19,6
Par M. Thomsen.	+ 19,59		

En la retranchant du nombre + 34,4, on trouve + 14,8 pour la chaleur dégagée par la métamorphose de l'ozone en oxygène ordinaire, c'est-à-dire — 14,8 pour la chaleur dégagée par la formation de l'ozone, pour 1 équivalent, 24 grammes :

$$3O = (O^3);$$

soit, pour 1 atome, 48 grammes :

$$3\Theta = (\Theta^3) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad -29,6.$$

4. Ce nombre l'emporte de moitié, en valeur absolue, sur la chaleur absorbée dans la formation du même volume gazeux de protoxyde d'azote :

$$Az^2 + O^2 = Az^2O^2 \quad \text{absorbe} \quad -18;$$

et de gaz hypochloreux :

$$Cl^2 + O^2 = Cl^2O^2 \quad \text{absorbe} \quad -18.$$

C'est les deux tiers de la chaleur consommée dans la formation du bioxyde d'azote :

$$Az + O^2 = AzO^2 \quad \text{absorbe} \quad -43,3.$$

5. En me bornant aux gaz formés par synthèse directe sous l'influence de l'électricité, j'ai trouvé :

$O^4 + O^2 = (O^6)$	[4 volumes]	— 29,6	(effluve ou étincelle),
$O^4 + Az = AzO^4$	»	— 24,3	(étincelle),
$C^4 + H^2 = C^4H^2$	»	— 64	(arc électrique),

nombres qui mettent en évidence la grandeur du travail fourni par l'électricité dans l'accomplissement des synthèses chimiques.

6. L'ozone est donc un corps formé avec absorption de chaleur; il dégage cet excès de chaleur dans les oxydations, ce qui rend compte de son activité supérieure à celle de l'oxygène ordinaire. Cet excès de chaleur, ou d'énergie, a été emmagasiné sous l'influence de l'électricité : excès remarquable encore, parce qu'il s'agit de la formation d'un corps plus condensé que son générateur, la condensation dégageant en général de la chaleur dans les réactions ordinaires, au lieu d'en absorber, comme elle le fait ici.

C'est d'ailleurs le premier et, je crois, le seul exemple avéré d'un gaz simple, susceptible de présenter deux modifications isomériques distinctes dans l'état gazeux. On voit que les propriétés chimiques de l'oxygène sous ses deux états correspondent avec leur mode de formation et leurs propriétés thermiques.

7. Voici quelques figures, destinées à faire connaître les appareils employés dans mes expériences sur l'ozone.

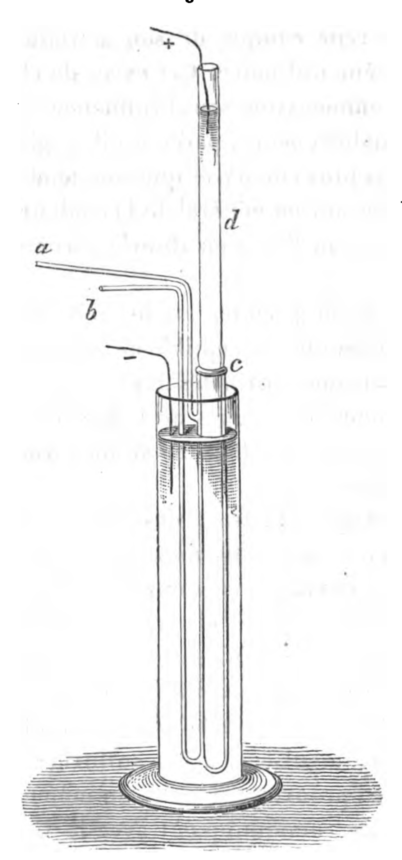
L'instrument qui m'a servi pour la production de l'ozone sous l'influence des effluves électriques consiste en un tube de verre *c*, muni de deux tubulures *a* et *b* (*fig.* 1). Un autre tube *d* pénètre dans le premier et forme une fermeture rodée à l'émeri en *c*. Le tube *d* est rempli d'un liquide conducteur (eau aiguisée d'acide sulfurique); le tout est placé dans une éprouvette remplie du même liquide.

Les électrodes communiquent avec le liquide du tube intérieur et avec le liquide extérieur.

La décharge silencieuse (effluve électrique) se produit dans l'espace annulaire compris entre les tubes *c* et *d*. Elle agit sur l'oxygène pur et sec, qui arrive lentement en *a* et qui s'échappe en *b*, après avoir été en partie transformé en ozone, sous l'influence de l'effluve. Cet appareil est

peut-être le plus simple de ceux qui ont été proposés pour préparer l'ozone. Il fournit des rendements considérables. La jonction du tube *b* avec les autres instruments, dans les-

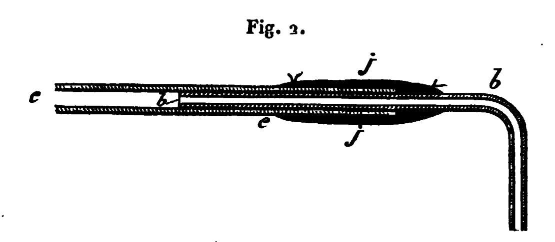

Fig. 1.



quels on veut produire quelque réaction de l'ozone, exige un artifice particulier. On ne pourrait, comme on sait, recourir à des caoutchoucs disposés à la façon ordinaire, l'ozone les attaquant immédiatement, aussi bien que toute autre jonction formée par une substance organique. J'élude

cette difficulté en employant deux tubes de verre de diamètre inégal, *ee* et *bb* (*fig.* 2), emboîtés l'un dans l'autre à frottement doux, sur une longueur de 10 à 12 centimètres. On les réunit à l'extrémité du tube enveloppant, soit à l'aide d'une lame de caoutchouc ordinaire, roulée 7 à 8 fois et liée avec un fil de la même matière, soit à l'aide d'un peu de cire à cacheter (*jj*).

Fig. 2.



L'ozone se dégage ainsi en *b* et passe directement dans le tube *ee*; ce n'est qu'à la longue que l'ozone parvient jusqu'au joint, par l'interstice capillaire qui sépare les deux tubes, espace où la circulation des gaz est très-lente : en joignant les deux tubes, au dehors, avec de la cire rouge, la clôture est assurée pour toute la durée de l'expérience, quelque longue qu'elle soit. Avec le caoutchouc roulé, qui permet un peu plus de mobilité, les fuites ne se manifestent pas avant une heure de courant prolongé.

La *fig.* 3 représente la fiole calorimétrique, disposée pour les expériences sur l'ozone, au centre de ses enceintes.

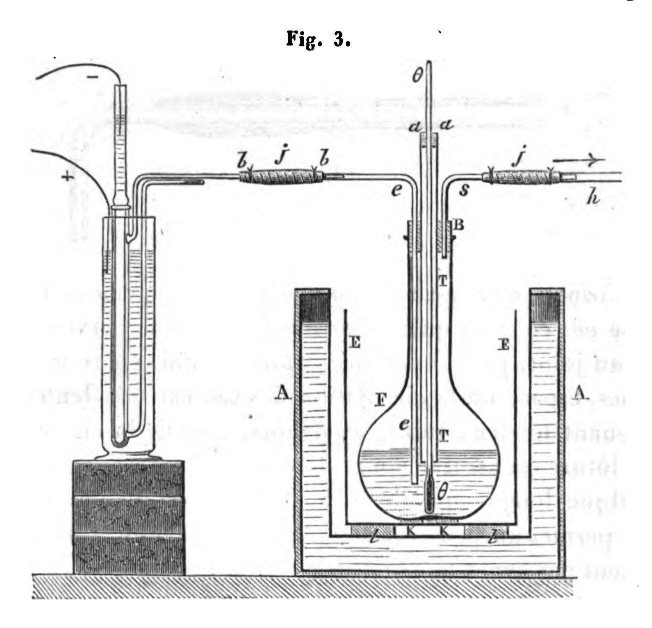
La fiole FF, de verre mince, d'une capacité de 800 centimètres cubes environ, possède un poids exactement connu. Elle renferme 600 centimètres cubes d'une solution arsénieuse titrée; elle est fermée par un bouchon de liége, B, percé de trois trous qui reçoivent trois tubes.

1° L'un est un tube étroit *ee* recourbé à angle droit, plongeant jusque sous la surface du liquide de la fiole (solution arsénieuse), et destiné à l'entrée de l'ozone, fourni lui-même par un tube figuré à gauche. Ce tube est

assemblé avec l'appareil ozonogène en *bb*, suivant l'artifice décrit ci-dessus, à l'aide d'une feuille de caoutchouc roulée. Malgré la rigidité apparente de cette jointure, le système possède assez d'élasticité pour que l'on puisse agiter la fiole remplie de liquide, en la saisissant près de son orifice avec une large pince armée de bouchons.

2° Un second tube étroit *ss*, recourbé aussi à angle

Fig. 3.



droit, mais plongeant seulement dans l'atmosphère gazeuse de la fiole, est destiné à évacuer les gaz qui ont réagi sur la solution arsénieuse. Comme ces gaz renferment encore de l'ozone qui incommoderait l'opérateur, on les envoie en dehors de la chambre, en joignant *ss* avec un tube *h* (toujours par le même système); lequel tube se relie lui-même avec d'autres tubes en verre ou en plomb, par des assemblages analogues.

3° Un troisième tube TT, beaucoup plus large, destiné à loger le thermomètre calorimétrique *θθ*. Ce large tube,

plonge à une profondeur d'un centimètre environ dans le liquide de la fiole : il s'élève de plusieurs centimètres au-dessus du bouchon qu'il traverse. Le thermomètre lui-même est fixé sur un petit bouchon fortement conique *aa*, qui s'enfonce et s'appuie sur le tube TT, sans cependant y demeurer assujetti. Cette disposition permet d'agiter le thermomètre au sein du liquide, qui circule librement autour de sa boule.

La fiole ainsi disposée sert de calorimètre. Elle est posée sur quelques plaques de liége au fond d'une enceinte argentée EE, posée elle-même sur des plaques de liége dans l'enceinte d'eau AA, recouverte de feutre, enceinte qui sert à toutes mes expériences calorimétriques.

La marche de l'expérience faite avec l'ozone a été exposée plus haut.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LES CARBURES PYROGÉNÉS ET SUR LA COMPOSITION DU GAZ DE L'ÉCLAIRAGE;

Par M. BERTHELOT.

1. Le gaz de l'éclairage, préparé par l'action de la chaleur sur la houille, offre un intérêt tout particulier dans l'étude des carbures pyrogénés, parce qu'il renferme les produits des réactions diverses qui peuvent s'exercer entre ces corps à la température rouge : il en est surtout ainsi du gaz parisien, qui a éprouvé l'influence prolongée d'une chaleur très-élevée. Les gaz obtenus par la simple distillation du *cannel coal,* des *résines* ou des *boghead* contiennent les carbures condensés en proportions différentes ; ces corps y subsistant en grande quantité, parce que la température n'a pas été assez haute ou assez prolongée pour les détruire, ou pour déterminer leurs actions réci-

proques. Aussi je parlerai de préférence des gaz de la houille, préparés au moyen d'une chaleur très-intense et longtemps soutenue ([1]).

Or la théorie des corps pyrogénés indique que presque tous les carbures d'hydrogène doivent prendre naissance, à cette température et dans ces conditions, du moment où l'acétylène et l'hydrogène se trouvent en présence; tous ces carbures étant liés entre eux, d'après mes expériences ([2]), par des lois régulières de transformation et par des relations d'équilibre, telles que l'existence de l'un quelconque d'entre eux à la température rouge entraîne comme conséquence la formation successive de tous les autres.

L'étude approfondie du gaz de l'éclairage parisien fournit de nouvelles preuves à l'appui de cette théorie. En effet, je vais exposer des faits qui tendent à établir dans ce gaz la présence de la benzine, $C^{12}H^{6}$, du propylène, $C^{6}H^{6}$, de l'allylène, $C^{6}H^{4}$, du crotonylène, $C^{8}H^{6}$, du térène, $C^{10}H^{8}$, et à fournir quelques notions sur leurs proportions relatives.

2. *Benzine*. — La présence de la benzine dans le gaz de l'éclairage est une conséquence nécessaire de l'existence de ce carbure dans les produits de distillation (Faraday, Mansfield), et de sa tension de vapeur (60 millimètres à 15 degrés, d'après M. Regnault, c'est-à-dire 9 centièmes du volume de l'air saturé par cette vapeur).

Quelque diminuée que cette tension puisse être par la présence des matières goudronneuses, on sait qu'on démontre aisément la benzine en dirigeant le gaz à travers l'acide nitrique fumant, qui la change en nitrobenzine : 2 à 3 centimètres cubes de gaz et une gouttelette d'acide,

---

([1]) L'analyse des gaz pyrogénés préparés par d'autres procédés sera exposée plus loin, p. 187.

([2]) *Voir* le résumé que j'en ai donné dans ma *Synthèse chimique*, p. 215 à 219; chez Germer-Baillière, 1876.

que l'on dilue ensuite, suffisent pour en reconnaître l'odeur caractéristique. En dirigeant lentement 50 à 100 litres de gaz à travers 8 à 10 centimètres cubes d'acide, puis en précipitant par l'eau la nitrobenzine que l'on pèse, on peut même doser approximativement la benzine. J'ai trouvé en fait, dans divers essais, 2 à 3 volumes de vapeur de benzine sur 100 volumes du gaz parisien, c'est-à-dire 6 à 8 grammes par litre : nombres un peu trop faibles, à cause de la difficulté de condenser les fumées qui s'échappent de l'acide ([1]). J'indique ces doses pour préciser les idées ; mais elles varient suivant les conditions dans lesquelles le gaz a été préparé, ou conservé.

La nitrobenzine ainsi obtenue renferme d'ailleurs un peu de toluène et quelques produits accessoires.

En tout cas, ce procédé de dosage fournit des nombres un peu faibles, et il est d'une exécution assez lente.

En voici un autre plus prompt et qui permet d'opérer sur 15 à 20 centimètres cubes seulement de gaz d'éclairage. On prend un flacon de 15 à 20 centimètres cubes, à large ouverture, bouché à l'émeri ; on en jauge d'abord la capacité, dans les conditions de l'analyse.

Jaugeage. — A cette fin, on le remplit d'eau sous la cuve à eau et l'on déplace cette eau à l'aide d'un courant d'air, le flacon renversé étant tenu sous l'eau et bien vertical. Cela fait, on prend un très-petit tube fermé par un bout, d'uue capacité égale à 1 centimètre cube ou $1^{cc},50$, on le remplit d'eau et on l'introduit dans le flacon, en soulevant le petit tube à l'aide du bouchon que l'on ajuste ensuite. On retire aussitôt le bouchon et l'on fait passer l'air du flacon dans un tube gradué, divisé en dixièmes de centimètre cube. On répète cinq à six fois cette opération :

([1]) Il convient aussi de tenir compte dans ces essais de la solubilité de la nitrobenzine dans l'eau acide.

les résultats partiels doivent concorder à $\frac{1}{10}$ de centimètre cube, et la moyenne à $\frac{1}{20}$: on obtient ainsi la capacité du flacon, dans les conditions de l'analyse future.

Analyse. — Pour exécuter celle-ci, on remplit exactement sur l'eau le petit flacon avec du gaz de l'éclairage (préalablement débarrassé d'acide carbonique); on y introduit le même petit tube, rempli cette fois d'acide nitrique fumant et tenu verticalement, le bout fermé à la partie inférieure : le mélange de l'acide avec l'eau n'a pas le temps de se faire pendant que le tube traverse la cuve, si ce n'est à la surface. Le tube introduit, on bouche aussitôt. On agite, ce qui change la vapeur de la benzine en nitrobenzine; la réaction étant tempérée à la fois par le refroidissement extérieur, par la courte durée du contact, et par la présence de l'eau, qui mouille les parois du flacon.

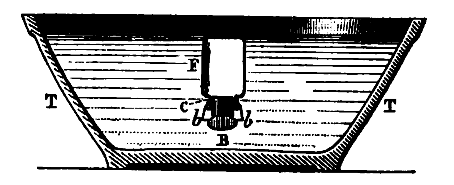
Après un moment, le col étant toujours tenu renversé, on débouche vivement : opération qui doit être faite avec dextérité, attendu que la tension de l'acide fumant accroît le volume du gaz, dans une proportion souvent supérieure au volume de la vapeur de benzine absorbée. C'est pour compenser cette augmentation que l'on a choisi un bouchon un peu volumineux; mais il faut encore l'abaisser assez vite pour que les gaz intérieurs n'aient pas le temps de se dégager entre le col et la surface du bouchon. A part ce petit tour de main, l'opération est facile.

Si l'on rencontrait quelque obstacle dans sa réalisation, on pourrait la rendre assurée par un nouvel artifice, qui consiste à opérer dans une cuve à eau un peu profonde, en plaçant le flacon sous un large entonnoir renversé, qui recueille les bulles gazeuses échappées et les rassemble dans le tube gradué destiné à la lecture finale.

On peut encore ajuster sur le col une large bague de caoutchouc extérieure, formant une sorte d'entonnoir très-court autour de l'origine du bouchon. Dans ce cas,

aussitôt après la réaction de l'acide nitrique fumant, et le flacon étant toujours renversé et immergé sous la cuve à eau, on saisit le bouchon avec les doigts, et on l'abaisse : les quelques bulles gazeuses qui pourraient sortir au premier moment entre le col et le bouchon sont retenues dans l'entonnoir de caoutchouc; dès que le bouchon a été suffisamment abaissé, ces bulles se replacent d'elles-mêmes, ou par une légère secousse, dans le col du bouchon. La figure suivante (*fig.* 1) indique ce petit artifice.

Fig. 1.



TT terrine qui sert de cuve à eau;
F flacon destiné à la réaction;
B son bouchon;
C son col;
bb bague de caoutchouc en forme d'entonnoir.

Cela une fois exécuté, on introduit un fragment de potasse pour absorber la vapeur nitrique, puis on mesure le résidu. La diminution de volume représente la vapeur de benzine (et de toluène), seuls corps absorbables dans ces conditions en proportion notable, d'après mes essais sur le gaz parisien. En effet, l'acétylène et le gaz oléfiant se retrouvent après l'analyse faite dans les conditions que j'ai décrites, pourvu que leur proportion ne surpasse pas quelques centièmes : je m'en suis spécialement assuré.

C'est en opérant comme il vient d'être dit que j'ai trouvé pour la vapeur de benzine, contenue dans divers échantillons du gaz de l'éclairage parisien, des nombres compris entre 3 et 3,5 centièmes en volume.

Je dois ajouter cependant que ces valeurs doivent com-

prendre quelque trace d'un autre carbure; car il se forme une petite quantité d'acide carbonique dans la réaction de l'acide nitrique; mais c'est là un phénomène accessoire et négligeable avec le gaz étudié, et dans les conditions décrites ([1]).

Contrôles. — Comme contrôles, j'ai examiné l'action de l'acide sulfurique et celle du brome sur le gaz même des essais précédents. Le brome absorbait 3,7 centièmes du gaz primitif, chiffre à peine supérieur à celui de la vapeur de la benzine. L'acide sulfurique bouilli, par une action immédiate, a absorbé 1,8 centième; mais il convient de déduire de ce chiffre la vapeur d'eau, dont la tension représentait 1,6 dans les conditions des expériences. Il reste donc 0,2 centième au plus pour les carbures, quels qu'ils soient, absorbables par l'acide sulfurique bouilli (propylène, allylène, crotonylène, etc.); chiffre si petit que l'on ne saurait en répondre. Le brome, agissant ensuite sur le résidu de cette réaction, a absorbé 3,5 centièmes, chiffre à peine différent du volume absorbable par l'acide nitrique.

Il suit de ces essais que, dans le gaz d'éclairage parisien, les carbures qui ne sont absorbables immédiatement ni par l'acide nitrique fumant, ni par l'acide sulfurique bouilli, tout en étant absorbables par le brome, c'est-à-dire l'acétylène, l'éthylène, etc., n'existent qu'en très-faible proportion, 2 à 3 millièmes au plus : résultat conforme aux expériences déjà anciennes par lesquelles j'ai extrait directement, puis régénéré l'éthylène (sous forme d'iodure, en 1854, *voir* ce Recueil, 3e série, t. XLIII, p. 398) et l'acétylène (sous forme d'acétylure cuivreux,

---

([1]) Il pourrait n'en être pas de même, si l'on faisait passer directement certains gaz très-riches en carbures condensés, à travers l'acide nitrique fumant, sans refroidir celui-ci, et sans qu'il éprouvât quelque dilution, comme il arrive dans le procédé d'analyse que je décris ici. Un tel gaz devrait être débarrassé au préalable des carbures les plus altérables au moyen de l'acide sulfurique bouilli, suivant le procédé d'analyse décrit à la page 190.

voir ce Recueil, 3e série, t. LXVII, p. 75) du gaz de l'éclairage parisien.

En résumé, la benzine constitue le carbure le plus abondant, après le formène, dans le gaz de l'éclairage parisien. Elle s'y trouve à la proportion de 3 pour 100 environ en volume, ou 100 grammes par mètre cube. La benzine représente dans un tel gaz le carbure éclairant par excellence; bien que ce gaz, dépouillé de vapeur de benzine, conserve encore un pouvoir éclairant sensible, sans doute à cause de la présence de quelque petite quantité des *carbures* saturés *de la série forménique,* $C^{2n}H^{2n+2}$, plus condensés que le formène lui-même.

3. *Carbures forméniques.* — On peut s'assurer de l'existence réelle de ces carbures, en lavant le gaz d'éclairage successivement : dans l'acide azotique fumant, dans la potasse, dans le brome, dans un second flacon de potasse, ce qui le dépouille de tous les carbures autres que les forméniques; puis on le dirige à travers quelques litres d'alcool concentré (que j'appellerai alcool n° 1).

Au bout d'un temps suffisant, on reprend cet alcool, on le place dans un ballon, dont il doit remplir complétement la capacité et les tubulures; on le fait bouillir lentement pour en dégager les gaz dissous, et l'on dirige immédiatement ceux-ci au sein d'un flacon d'un litre, renversé sur le mercure et renfermant les deux tiers de son volume de mercure et un tiers de son volume d'alcool (alcool n° 2). Celui-ci doit être au préalable soigneusement purgé de tout gaz dissous, par une ébullition prolongée, précaution qui n'était pas nécessaire pour la première opération.

Après une ébullition suffisante de l'alcool n° 1, les gaz étant dirigés dans le flacon qui renferme l'alcool n° 2, on arrête l'expérience. On agite vivement ce flacon, afin de saturer l'alcool n° 2 avec les gaz solubles; puis on rejette

les gaz non dissous au dehors, à l'aide d'un siphon capillaire renversé.

Cela fait, on expulse le mercure du flacon, sur la cuve même et sans aucun transvasement, à l'aide de gaz carbonique absolument pur : une portion de l'acide carbonique se dissout dans l'alcool, et le surplus forme à sa surface une atmosphère, occupant un volume à peu près double de celui du liquide. Ces conditions étant réalisées, la majeure partie des gaz forméniques, ou autres, dissous précédemment dans l'alcool, se dégagent dans l'atmosphère d'acide carbonique.

On enlève cette atmosphère à l'aide de la pipette à gaz et on la reporte dans une éprouvette contenant de la potasse concentrée, qui absorbe aussitôt tout l'acide carbonique (sur ce procédé pour extraire le gaz dissous dans un liquide, *voir* ce Recueil, 3e série, t. LVIII, p. 442).

On élimine ensuite la vapeur d'alcool, en transvasant dans une autre éprouvette et en traitant par une goutte d'acide sulfurique concentré.

Le résidu gazeux ainsi obtenu (avec le gaz parisien) est surtout un mélange de formène, avec des traces d'hydrogène, d'azote, d'oxyde de carbone; on y trouve aussi les petites proportions de carbures forméniques condensés, qui se sont accumulées par le jeu successif des solubilités (voir *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XX, p. 418 et 421).

Dans ce mélange, on élimine encore l'oxyde de carbone au moyen de deux traitements successifs par le chlorure de cuivre acide.

Cela fait, on brûle le gaz dans l'eudiomètre, en tenant compte de l'azote qu'il renferme. L'analyse de la portion combustible fournit en général un volume d'acide carbonique supérieur de quelques centièmes au volume du gaz primitif : ce qui prouve que cette portion contient des carbures plus condensés que le formène.

La marche que je viens de décrire est à peu près la même que j'ai employée pour constater la production de l'hydrure d'éthylène dans la décomposition pyrogénée du formène (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 151). Elle est d'une réalisation d'autant plus aisée avec le gaz d'éclairage, que l'on dispose de quantités illimitées de ce dernier; mais les résultats en sont essentiellement qualitatifs.

S'il s'agissait, non plus de reconnaître qualitativement, mais de doser exactement des carbures forméniques condensés, dont la proportion ne s'élevât pas au delà de quelques millièmes, ce qui est le cas du gaz parisien, le problème serait à peu près inabordable dans la pratique. On obtiendrait, au contraire, des résultats approchés avec certains gaz de boghead ou analogues, beaucoup plus riches en carbures forméniques condensés, mais à la condition d'opérer sur un volume initial de gaz parfaitement précisé et sur un volume connu d'alcool bien purgé. On trouvera les conditions rigoureuses propres à cette méthode dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XX, p. 418. Dans tous les cas, je le répète, la solution qualitative du problème peut être réalisée assez facilement, et les essais n'exigent que quelques heures.

Les faits et les méthodes d'analyse que je viens d'exposer (1) montrent comment et pourquoi les analyses eudiométriques par combustion, seules employées naguère pour l'étude du gaz d'éclairage, fournissent des indications imparfaites. La traduction de leurs résultats par les noms de carbures déterminés : éthylène, butylène, etc., qui se rencontreraient à la dose de 4, 6 ou 8 centièmes, est absolument erronée, comme reposant

(1) *Voir* aussi les méthodes plus complètes, applicables à un gaz pyrogéné quelconque, qui sont développées plus loin, à la page 187.

sur un simple jeu d'équations algébriques, calculées dans l'hypothèse de certaines inconnues, qui ne sont pas conformes à la réalité. Mais revenons à l'analyse du gaz d'éclairage parisien.

4. L'existence et la proportion approximative de l'*éthylène* et de l'*acétylène* étant indiquées par les épreuves rappelées plus haut (p. 174), je passe aux autres gaz hydrocarbonés.

On pourrait isoler certains de ces gaz sous forme de bromures, séparer ceux-ci par des distillations fractionnées, combinées au besoin avec l'emploi de la potasse alcoolique, puis régénérer chaque carbure éthylénique, séparément, de son bromure au moyen de l'eau, du cuivre et du bromure de potassium : j'ai exposé cette méthode en détail, il y a vingt ans, dans mes *Recherches sur la synthèse des carbures d'hydrogène* (ce Recueil, 3e série, t. LIII, p. 162). Mais ce procédé, très-efficace pour les carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, n'est pas applicable aux carbures acétyléniques, $C^{2n}H^{2n-2}$. J'ai préféré cette fois suivre une marche toute différente, fondée sur les réactions de l'acide sulfurique.

5. *Propylène, butylène, allylène, etc.* — J'ai cherché à caractériser les gaz en les unissant à l'acide sulfurique, qui polymérise les uns et change les autres en acides conjugués, que l'on transforme ensuite en hydrates.

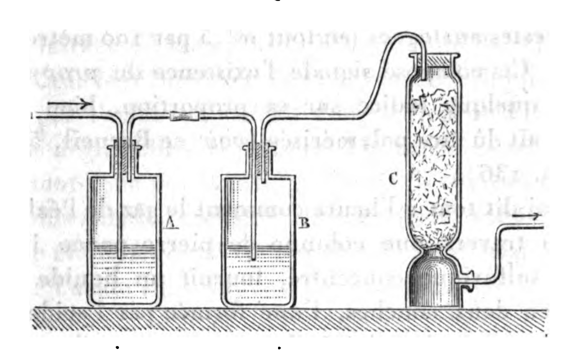
A cet effet, je fais traverser le gaz de l'éclairage (aspiré à l'aide d'une trompe), d'abord à travers de l'eau acidulée (flacon A), puis à travers de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau (flacon B), enfin à travers une colonne C de pierre ponce, fortement imbibée d'acide sulfurique concentré.

On donne ci-contre (*fig.* 2) la figure de l'appareil employé.

Au bout d'un temps suffisant, j'ai examiné les produits. Dans le second flacon (acide étendu) s'est condensée une

matière goudronneuse (4 à 5 grammes pour 100 mètres cubes), laquelle ne fournit pas de produits volatils avant d'avoir été chauffée vers 360 à 400 degrés. Je n'en ai pas poursuivi l'étude; mais je pense qu'elle dérive de la condensation polymérique de quelque carbure très-altérable, tel que le diacétylène, ou des corps analogues.

Fig. 2.



L'acide aqueux lui-même, soumis à un système convenable de distillations fractionnées, a fourni finalement un peu d'*acétone,* soit $0^{gr},25$ environ pour 100 mètres cubes de gaz. Je regarde ce corps comme signalant l'existence de l'*allylène,* C^6H^4, dont il représente l'un des hydrates. Une portion de ce carbure a dû se changer d'ailleurs en *triallylène* (*mésitylène*) sous l'influence de l'acide; cette portion, qui se retrouve en effet par l'analyse, sera évaluée plus loin à $1^{gr},25$ pour 100 mètres cubes de gaz.

Dans le vase en colonne qui contient la pierre ponce, l'acide sulfurique s'est écoulé peu à peu, vers la partie inférieure laissée libre à dessein. On y trouve deux couches liquides, savoir un mélange d'hydrocarbures, qui surnage, et de l'acide sulfurique plus ou moins altéré, chargé de l'eau enlevée au gaz, et répandant une forte odeur d'acide sulfureux. Cette couche inférieure, isolée avec soin de l'autre couche et étendue d'eau, laisse précipiter une sub-

stance hydrocarbonée, visqueuse et volatile seulement au-dessus de 300 et 400 degrés : je n'ai réussi à en tirer aucun corps défini. Mais il n'est pas douteux qu'elle ne représente des produits polymérisés (25 grammes par 100 mètres cubes).

L'acide, ayant été ainsi étendu d'eau, a été distillé, et le produit rectifié à plusieurs reprises : j'ai obtenu finalement de l'*alcool isopropylique,* mêlé avec quelque peu des hydrates analogues (en tout $0^{gr},5$ par 100 mètres cubes de gaz). Ce composé signale l'existence du *propylène* et fournit quelque indice sur sa proportion, bien qu'une portion ait dû être polymérisée (*voir* ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 136).

6. J'ai dit tout à l'heure comment le gaz de l'éclairage, dirigé à travers une colonne de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, fournit un liquide qui se sépare en deux couches, l'une formée par l'acide sulfurique plus ou moins altéré, l'autre par un mélange d'hydrocarbures. C'est ce dernier mélange, séparé avec soin par décantation, dont je vais maintenant m'occuper. Il s'élevait à 25 grammes pour 100 mètres cubes de gaz. Soumis à trois séries méthodiques de distillations fractionnées (sur la méthode employée, *voir* ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 122), il a été résolu dans les produits suivants, soit pour 100 parties du mélange :

Benzine, mêlée avec un peu de toluène	2	
Mésitylène (vers 160 à 170°) $C^{18}H^{12}$..........	5	
Cymène (vers 180°) $C^{20}H^{14}$..................	20	
Tricrotonylène (220-240°) $C^{24}H^{18}$............	30	100
Colophène ou tritérène (300-320°) $C^{30}H^{24}$	32	
Résidu fixe à 320°.........................	5	
Produits intermédiaires et perte...............	6	

Benzine. — Elle a été reconnue par ses réactions classiques. Elle tire son origine de la vapeur préexistante,

dont une faible portion demeure dissoute dans les liquides condensés. La petitesse de cette portion, relativement à la masse totale de la benzine en vapeur, s'explique parce que le gaz d'éclairage, même après la réaction de l'acide sulfurique, n'est pas saturé de cette vapeur, qui n'y possède guère que le tiers de sa tension maximum. Cette observation, applicable *a fortiori* pour les autres vapeurs de carbures préexistants, dont la quantité relative dans le gaz d'éclairage est bien plus faible que celle de la benzine, montre que leur liquéfaction au contact des liquides condensés par l'acide ne saurait donner lieu qu'à des proportions négligeables de matière. Les carbures suivants ne préexistent donc pas dans le gaz; mais ils résultent de carbures plus volatils, transformés par l'acide sulfurique.

7. Le *mésitylène,* $C^{18}H^{12}$, extrait du gaz d'éclairage modifié par l'acide sulfurique, a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
C..................	89,7	90,0
H..................	10,3	10,0

Il bouillait vers 165 degrés, et offrait les propriétés et réactions connues du mésitylène de l'acétone.

J'attribue l'origine de ce carbure à la condensation de l'allylène,

$$3C^6H^4 = C^{18}H^{12},$$

sous l'influence de l'acide sulfurique. 100 mètres cubes de gaz en ont fourni $1^{gr},25$; ce qui, joint à l'allylène changé en acétone, ferait 8 millioniêmes en volume d'allylène (au minimum) dans le gaz d'éclairage.

8. Le *cymène,* $C^{20}H^{14}$, extrait du gaz d'éclairage modifié par l'acide sulfurique, a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
C..................	89,3	89,5
H..................	10,7	10,5

Il bouillait vers 180 degrés. Les propriétés et réactions générales de ce corps étaient les mêmes que pour le cymène du camphre.

Je regarde le cymène précédent comme formé par l'action oxydante de l'acide sulfurique sur un térébène (RIBAN), $C^{20}H^{16}$, qui, lui-même, dériverait (¹) de la condensation d'un carbure $C^{10}H^{8}$:

$$2C^{10}H^{8} = C^{20}H^{16},$$

carbure beaucoup plus volatil, contenu dans le gaz d'éclairage. C'est le *térène* ou *propylacétylène*, $C^{6}H^{6}.C^{4}H^{2}$, homologue de l'allylène (méthylacétylène) et du crotonylène (éthylacétylène). J'y reviendrai page 186.

9. Le *tricrotonylène*, $C^{24}H^{18}$, extrait du gaz d'éclairage modifié par l'acide sulfurique, a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
C....................	88,8	88,9
H....................	11,2	11,1

Ce carbure bout aux environs de 230 degrés. L'acide nitrique fumant le dissout à la façon des carbures benzéniques, dont il possède les réactions générales.

Ce corps est isomère avec la triéthylbenzine, vis-à-vis de laquelle il offre les mêmes relations que le triallylène vis-à-vis de la triméthylbenzine. Le tricrotonylène ne diffère de l'acénaphtène, $C^{24}H^{10}$ (formé également par l'union successive de six résidus éthyléniques, *voir* ce Recueil, 4ᵉ série, t. XII, p. 241), que par de l'hydrogène, et je pense qu'il se retrouvera dans le goudron de houille.

Le tricrotonylène obtenu dans l'opération précédente me paraît dériver du crotonylène, $C^{8}H^{6}$, contenu dans le gaz et polymérisé par l'acide sulfurique

$$3C^{8}H^{6} = C^{24}H^{18}.$$

(¹) *Voir* BOUCHARDAT, *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1446.

100 mètres cubes de gaz en ont fourni $7^{gr},5$, soit 31 millionièmes en volume de crotonylène gazeux, au minimum.

10. Le *colophène* ou *tritérène*, $C^{30}H^{24}$, extrait du gaz d'éclairage modifié par l'acide sulfurique, a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
C..................	88,4	88,2
H..................	11,3	11,8

Il distillait vers 300 degrés. Ses propriétés physiques et ses réactions étaient celles du colophène ordinaire ([1]). De même que pour ce dernier, l'analyse indique des chiffres un peu faibles pour l'hydrogène, sans doute à cause du mélange d'un carbure moins hydrogéné, tel qu'un térécymène, $C^{30}H^{22}$ ou $C^{10}H^{8}$, $C^{20}H^{14}$; mais je n'insiste pas sur ce point.

Le colophène résulte sans doute de la polymérisation par l'acide sulfurique du térène signalé plus haut :

$$3C^{10}H^{8} = C^{30}H^{24}.$$

100 mètres cubes de gaz ont fourni 13 grammes de cymène et de colophène réunis, qui représenteraient un poids à peu près égal du térène primitif, soit 42 millioniėmes de térène gazeux en volume au minimum et sans préjudice des polymères plus condensés, qui n'ont pu être dosés.

([1]) J'admets ici pour le colophène, volatil vers 300 degrés, la formule $C^{30}H^{24}$, qui en fait un sesquitérébène, au lieu de $C^{40}H^{32}$, qui est celle du ditérébène. J'ai été conduit à cette opinion, il y a longtemps, par l'examen de la réaction de l'acide iodhydrique (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 2e série, t. XI, p. 26, 1869) et surtout par la densité de vapeur du copahuvène (p. 31).

M. Riban a de même trouvé récemment, pour la densité de vapeur du colophène, le chiffre 8,3, qui n'est pas très-éloigné de 7,14, exigé par la théorie.



11. D'après ces résultats, la portion absorbable par le brome, qui constitue la plus grande fraction de la portion éclairante du gaz parisien, serait composée à peu près de la manière suivante, pour 1 million de volumes de l'échantillon sur lequel j'ai opéré :

Benzine en vapeur, $C^{12}H^6$	3000 à 3500	
Acétylène, C^4H^2	1000 environ	
Éthylène, C^4H^4	1000 à 2000	
Propylène, C^6H^6	2,5	
Allylène, C^6H^4	8	
Butylène, C^8H^8 et analogues	traces	
Crotonylène, C^8H^6	31	
Térène, $C^{10}H^8$	42	
Carbures identiques aux précédents ou dissemblables, mais transformés en polymères presque fixes, estimés (d'après le poids des polymères) à	83	181 [1]
Diacétylène et carbures analogues, estimés de même à	15	

12. Ces carbures peuvent être regardés comme produits en partie par la distillation sèche, et en partie comme dérivant les uns des autres et du formène, suivant les réactions régulières que j'ai observées dans l'étude des carbures pyrogénés.

En effet :

1° J'ai signalé les métamorphoses réciproques et directes des quatre hydrures de carbone fondamentaux :

L'acétylène, C^2H (2 vol.),

L'éthylène, C^2H^2 (2 vol.),

Le méthyle, C^2H^3 (2 vol.),

Et le formène, C^2H^4 (4 vol.),

---

(1) Ces chiffres sont un minimum, une proportion inconnue des divers carbures ayant pu traverser l'acide sulfurique sans s'y modifier.

Qui constituent, avec l'hydrogène, un système en équilibre : système tel, que les quatre carbures fondamentaux se forment à la température rouge aux dépens de l'un quelconque d'entre eux pris comme point de départ. C'est là un fait d'expérience (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XVI, p. 152).

2° J'ai aussi montré, par expérience, comment le formène *libre* engendre directement, non-seulement l'éthylène, $(C^2H^2)^2$, mais aussi le propylène, $(C^2H^2)^3$, et probablement toute la série des carbures polymères, $(C^2H^2)^n$.

3° L'acétylène libre engendre également, par synthèse directe, la benzine, $C^{12}H^6 = (C^4H^2)^3$, et toute une série de polymères, $(C^4H^2)^n$, entre lesquels la benzine prédomine, à cause de sa plus grande stabilité (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 52).

Tous ces corps se retrouvent, en effet, dans le gaz d'éclairage parisien et dans le goudron de houille simultanément.

4° Non-seulement les quatre carbures fondamentaux, C^2H, C^2H^2, C^2H^3, C^2H^4, et les polymères des deux premiers, $(C^2H)^{2n}$, $(C^2H^2)^n$, prennent naissance, mais tous ces corps se combinent deux à deux, toujours sous l'influence de la température rouge, pour constituer des carbures plus compliqués, en équilibre avec les carbures plus simples qui les engendrent (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 39).

C'est ainsi que j'ai réalisé, avec l'*acétylène* et la *benzine,* la synthèse immédiate du *styrolène,* $C^{16}H^8$ (ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 7);

Avec l'*acétylène* et le *styrolène,* la synthèse de la *naphtaline,* $C^{20}H^8$ (ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 20);

Avec l'*acétylène* et la *naphtaline,* la synthèse de l'*acénaphtène,* $C^{24}H^{10}$ (ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 228);

Avec le *styrolène* et la *benzine,* la synthèse de l'*anthracène,* $C^{24}H^{10}$ (ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 27).

Tous carbures qui se retrouvent dans le goudron de houille (ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 195).

De même j'ai reconnu (ce Recueil, 4e série, t. IX, p. 466) que l'*acétylène* et l'*éthylène* se combinent à volumes égaux vers le rouge sombre,

$$C^4H^2 + C^4H^4 = C^8H^6,$$

pour constituer l'*éthylacétylène,* carbure dont M. Prunier a établi l'identité avec le crotonylène (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXVI, p. 1410) et qui se retrouve dans le gaz d'éclairage.

13. J'ai également reconnu, dans des essais inédits, que l'*acétylène* et le *propylène* s'unissent directement et dans les mêmes conditions,

$$C^4H^2 + C^6H^6 = C^{10}H^8,$$

pour constituer le *propylacétylène*, carbure liquide extrêmement volatil et très-altérable par l'acide sulfurique.

L'expérience est aussi facile à réaliser que la synthèse de l'éthylacétylène, quoique un peu moins nette, à cause de la formation simultanée d'un peu de benzine, aux dépens de l'acétylène. Cependant, en opérant dans une cloche courbe, une demi-heure de chauffe suffit pour combiner un tiers du propylène et de l'acétylène.

Ce propylacétylène me semble identique avec le térène du gaz d'éclairage et probablement aussi avec le carbure dérivé du caoutchouc, au moyen duquel M. Bouchardat a effectué la synthèse du terpilène et de divers autres carbures térébéniques (*voir* p. 182, au bas).

14. Ces observations montrent quelles liaisons existent entre la formation des divers carbures du gaz d'éclairage. Dans toute opération de ce genre, accomplie à la température rouge, une première analyse, presque ultime, tend à ramener les principes originels à l'état des quatre carbures

fondamentaux : acétylène, éthylène, méthyle et formène, lesquels se recombinent aussitôt pour former par synthèse tout le système des carbures pyrogénés.

SUR L'ANALYSE DES GAZ PYROGÉNÉS;

PAR M. BERTHELOT.

1. A l'occasion de mes derniers travaux sur le gaz de l'éclairage parisien et sur le rôle de la benzine, envisagée comme principal carbure éclairant de ce gaz, diverses personnes m'ont demandé des explications sur les procédés d'analyse que j'emploie dans l'étude des gaz hydrocarbonés. Ces procédés reposent sur l'emploi de quelques réactifs simples, tels que le brome, l'acide sulfurique bouilli et l'acide nitrique fumant. J'ai proposé et réalisé, il y a vingt ans, l'application à l'analyse gazeuse des deux premiers agents, brome et acide sulfurique bouilli [1], c'est-à-dire concentré au maximum par ébullition, et ils m'ont rendu les plus grands services dans les nombreuses analyses de gaz que renferment mes premières recherches sur la synthèse des carbures d'hydrogène [2].

2. Jusqu'alors on avait employé seulement le chlore et l'acide sulfurique fumant dans ce genre d'essais. Mais le chlore ne se prête pas à des déterminations analytiques, parce que ses réactions ne sont pas nettes et qu'il décompose l'eau, en même temps que les carbures d'hydrogène, en formant de l'oxyde de carbone.

Aussi l'emploi du brome, qui ne donne pas lieu à ces

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 67, 1857.
[2] Même Recueil, 3e série, t. LIII, p. 164 et suivantes.

complications, s'est-il répandu depuis 1857, dans les laboratoires d'analyse.

3. L'acide sulfurique bouilli doit être employé sur le mercure. Il se prête également à des applications analytiques plus variées que l'acide sulfurique fumant, seul absorbant des carbures qui figure dans les *Méthodes gazométriques* de M. Bunsen. En effet, l'acide sulfurique fumant absorbe les mêmes carbures que le brome; tandis que l'acide bouilli n'agit pas sur la benzine, et réagit sur l'éthylène et l'acétylène avec assez de lenteur pour permettre de les séparer de leurs homologues plus condensés. Il ne produit d'acide sulfureux qu'avec plus de difficulté.

4. A ces réactifs, j'ai proposé récemment d'ajouter l'acide nitrique fumant, employé sur l'eau, au moyen de certains artifices. Cet agent est éminemment propre à déceler et à doser approximativement la benzine. Il peut être employé du premier coup (après absorption de l'acide carbonique), si l'on a affaire à des gaz ne renfermant que des traces de carbures absorbables par l'acide sulfurique bouilli : ce qui est le cas du gaz de l'éclairage parisien. Quelques centièmes d'éthylène et même d'acétylène ne sont pas un obstacle à l'emploi immédiat de l'acide nitrique fumant, du moins dans les proportions et les conditions que j'ai décrites [1], conditions où l'acide ne se trouve en contact avec les gaz que pendant un temps fort court, à basse température, et où il est affaibli par son mélange avec l'eau, restée adhérente aux parois du flacon dans lequel on opère. Mais il faudrait procéder avec plus de méthode, si l'on avait affaire à des gaz riches en carbures éthyléniques ou acétyléniques condensés, gaz que l'acide nitrique pourrait oxyder : tels sont les gaz obtenus

---

[1] *Voir* ce volume, p. 172.



par la distillation du cannel-coal ou des boghead, produits qui n'ont pas été ramenés par l'action prolongée d'une température rouge à la composition générale vers laquelle tendent les équilibres pyrogénés.

Les renseignements qui m'ont été demandés de plusieurs côtés me font penser qu'il ne sera pas inutile de dire comment je procède dans les cas de ce genre, où la plupart des gaz carbonés se trouvent présents dans le mélange.

I. — Composés accessoires.

1° *Ammoniaque.* — Ce gaz ne peut exister qu'en très-petite quantité dans les gaz recueillis sur l'eau. On le dose en faisant passer un volume déterminé du gaz à travers l'acide sulfurique étendu, dont on détermine le titre alcalimétrique avant et après l'expérience.

2° et 3° *Acide carbonique et hydrogène sulfuré.* — On les absorbe par la potasse en bloc, ou bien successivement, par le sulfate de cuivre et par la potasse, suivant des procédés connus : on mesure le gaz avant et après ces absorptions.

4° On dose alors l'*oxygène,* s'il y a lieu, par le pyrogallate de potasse ou par le phosphore.

5° La *vapeur d'eau* est enlevée au gaz primitif au moyen du chlorure de calcium fondu.

6° La vapeur du *sulfure de carbone* présente au sein de la plupart des gaz d'éclairage en petite quantité (¹), apporte dans les analyses par combustion une perturbation dont on n'a presque jamais tenu compte. La potasse aqueuse ne l'absorbe qu'avec une lenteur excessive ; mais on sépare aisément le sulfure de carbone en vapeur au moyen d'un

(¹) L'oxysulfure de carbone accompagne probablement le sulfure; mais il est également absorbé par la potasse alcoolique.



fragment de potasse solide, trempé un instant dans l'alcool. La vapeur d'alcool (s'il en reste) doit être enlevée ensuite par le contact prolongé du gaz avec un fragment de chlorure de calcium fondu.

7° L'*azote* se trouve comme résidu, après une analyse par combustion.

Les sept gaz en vapeurs précédents étant séparés ou évalués, je ne m'occuperai plus que des composés hydrocarbonés.

II. — Composés hydrocarbonés.

1° *Carbures éthyléniques et acétyléniques renfermant plus de 4 équivalents de carbone.* — Le gaz sec, privé d'ammoniaque, d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré, d'oxygène, de sulfure et d'oxysulfure de carbone, enfin de vapeur d'eau, est traité, sur le mercure, par un vingtième de son volume d'acide sulfurique bouilli : ce qui absorbe ou condense les carbures éthyléniques et acétyléniques. Ceux qui renferment plus de 4 équivalents de carbone, c'est-à-dire le propylène, C^6H^6, l'allylène, C^6H^4, le butylène, C^8H^8, le crotonylène, C^8H^6, le diacétylène, C^8H^4, l'amylène, $C^{10}H^{10}$, le valérylène, $C^{10}H^8$, l'hexylène, $C^{12}H^{12}$,..., sont immédiatement séparés du mélange gazeux, soit à l'état de combinaison éthérosulfurique, soit à l'état de polymère (quelque peu de l'acétylène est aussi modifié). Au bout d'une minute d'agitation, on mesure la diminution de volume. Il est nécessaire de vérifier si le gaz (transvasé dans une autre éprouvette) ne contient pas d'acide sulfureux : ce qui peut arriver avec un gaz très-riche en carbures de cette espèce; dans ce cas, on absorbe l'acide sulfureux par la potasse solide, légèrement humectée.

Si l'on désirait connaître la composition moyenne des gaz absorbés par l'acide sulfurique bouilli, on ferait l'ana-

lyse par combustion du mélange gazeux, avant et après cette réaction. La différence entre les deux systèmes d'équations eudiométriques donne la composition du gaz absorbé ([1]).

Quant à leur composition qualitative, elle ne peut être étudiée que sur des masses considérables et en employant un système d'épreuves analogues à celles que j'ai décrites dans mes Mémoires sur la synthèse des carbures d'hydrogène (ce Recueil, 3e série, t. LIII, p. 161) et sur le gaz d'éclairage (ce volume, p. 178).

2° *Éthylène et acétylène.* — On reprend le gaz, traité pendant une minute seulement par l'acide sulfurique bouilli, et on l'introduit dans un petit flacon sec et bouché à l'émeri, avec un dixième de son volume d'acide sulfurique bouilli : on agite le tout d'une manière incessante et énergique *pendant trois quarts d'heure.* Au bout de ce temps, l'éthylène et l'acétylène ont disparu. On mesure le résidu.

L'existence de l'acétylène doit être vérifiée à l'avance, par une épreuve spéciale. La proportion relative peut en être évaluée approximativement par l'emploi méthodique du chlorure cuivreux ammoniacal, comme je l'ai dit ailleurs (*Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. IX, p. 440).

Comme contrôle, on peut faire l'analyse par combustion du gaz, avant et après l'absorption des deux gaz précédents, et retrancher le second système d'équations eudiométriques du premier.

3° *Benzine et analogues.* — Tous les carbures éthyléniques et acétyléniques étant ainsi éliminés, je transporte mon gaz sur l'eau; je le mesure, en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau, et je fais agir sur lui l'acide

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LI, p. 62 et 76.

nitrique fumant, dans les conditions que j'ai décrites (ce volume, p. 172) : on connaît ainsi la proportion de la benzine.

Comme contrôle de ces divers essais, on fait agir le brome sur un échantillon du gaz (privé de CO^2 et de HS); l'absorption qu'il produit au bout d'un temps suffisant [1], c'est-à-dire de quelques minutes de réaction, doit être la somme des absorptions relatives aux carbures éthyléniques, acétyléniques, à la benzine et au sulfure de carbone.

4° *Oxyde de carbone.* — Le résidu final de la réaction prolongée de l'acide sulfurique ou du brome est traité par le chlorure cuivreux acide, à deux reprises successives, en employant chaque fois un volume du réactif liquide égal à la moitié du volume du gaz : ce qui dissout la totalité de l'oxyde de carbone, ou plus exactement ce qui n'en laisse pas dans le gaz une dose supérieure à la centième partie de la proportion primitive (d'après les lois relatives aux dissolvants proprement dits, confirmées dans le cas spécial de l'oxyde de carbone par des expériences directes). On sépare le résidu gazeux avec la pipette à gaz mobile [2]; on le prive de vapeur chlorhydrique et d'eau par la potasse solide, et on le mesure de nouveau : on a ainsi le volume de l'oxyde de carbone.

5° On analyse le résidu par combustion : ce qui donne le rapport des deux éléments, dans un mélange d'*hydrogène et de carbures forméniques*, $C^{2n}H^{2n+2}$.

Si l'on se proposait de distinguer les uns des autres les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, il faudrait recourir à l'emploi métho-

---

[1] Je rappellerai que l'absorption de la vapeur de benzine n'est pas instantanée (ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 163), et que celle de l'acétylène n'est pas toujours immédiate (*voir* ce Recueil, 4e série, t. IX, p. 426).

[2] Sur cette pipette, voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 137.

dique des dissolvants, suivant les règles que j'ai tracées ailleurs [1]. Mais ce procédé n'est applicable qu'aux gaz très-riches en carbures forméniques et dont on possède une grande quantité.

Une remarque essentielle trouve ici sa place. Le mélange gazeux peut renfermer les vapeurs de divers carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, $C^{2n}H^{2n}$, benzine, etc.; mais *il ne doit pas être saturé* par aucune d'elles, *ni susceptible de le devenir,* après la diminution de volume produite par un réactif absorbant. Autrement l'action des absorbants déterminerait la condensation partielle de la vapeur hydrocarbonée, ce qui troublerait les résultats.

Cette condition, indispensable pour la rectitude des analyses, peut être vérifiée après coup, si l'on connaît la tension maximum de la benzine et des autres vapeurs à la température des expériences. Elle sera remplie, en général, quand le gaz analysé aura été soumis à une compression préalable, ou bien à un refroidissement; ou bien encore lorsqu'il aura subi pendant quelque temps l'action des goudrons ou autres liquides peu volatils, capables de diminuer la tension des hydrocarbures très-volatils : toutes conditions dont certaines sont réalisées d'ordinaire dans la préparation industrielle des gaz pyrogénés.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XX, p. 418. — *Voir* aussi le présent volume, p. 175.

RECHERCHES SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES CORPS MÉDIOCREMENT CONDUCTEURS ET LES PHÉNOMÈNES QUI L'ACCOMPAGNENT ;

PAR M. TH. DU MONCEL.

PREMIÈRE PARTIE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

On a divisé les corps de la nature par rapport à la faculté qu'ils ont de transmettre une charge électrique en deux catégories, les corps *bons conducteurs* et les corps *mauvais conducteurs* ou *isolants ;* mais, par le fait, il n'existe pas, à proprement parler, de corps isolants, et tous peuvent transmettre, d'une manière ou d'une autre et plus ou moins facilement, un flux électrique quelconque ; de sorte que les corps de la nature ne peuvent se distinguer les uns des autres, à ce point de vue, que par une plus ou moins bonne conductibilité.

Jusqu'à présent, la plupart des recherches faites sur les corps mauvais conducteurs ont été entreprises avec des flux d'électricité statique, lesquels, en raison de leur forte tension et de leur peu de quantité, ne permettaient pas de faire ressortir les lois de la propagation électrique à travers leur masse, et surtout les réactions secondaires qui en devaient être la conséquence. On avait fait, il est vrai, des recherches sérieuses sur ces sortes de transmissions avec des courants voltaïques très-énergiques, au moment où l'on dut étudier les effets produits à travers l'enveloppe isolante des câbles sous-marins ; mais ces recherches ne se sont étendues qu'à un nombre très-limité de corps dits *diélectriques,* et l'on ne s'était pas préoccupé de ceux ayant une conductibilité intermédiaire, tels que les bois secs, les tissus, les minéraux, les corps réduits à l'état pulvérulent, les végétaux et les animaux. C'est cette étude que j'ai entre-

prise depuis deux ans et qui va faire l'objet du présent Mémoire.

La plupart des corps que j'ai dû étudier tenant à la fois des corps diélectriques, des corps humides et des corps ayant une conductibilité propre, je devais retrouver souvent en eux des indices plus ou moins marqués des trois genres de conductibilité qui leur sont particuliers, c'est-à-dire de la *conductibilité électrotonique,* de la *conductibilité électrolytique* et de la *conductibilité propre* ou *métallique;* mais, afin qu'on puisse faire la part des unes et des autres dans les réactions que j'aurai à rapporter, il m'a paru opportun de définir préalablement en quelques mots ces trois formes, sous lesquelles peut se transmettre l'électricité à travers les corps.

Tout le monde sait ce que c'est que la conductibilité *propre* des corps : c'est celle qui, à l'instar de la conductibilité calorifique, permet à la charge électrique de se communiquer de proche en proche à travers toute la masse d'un corps, de telle manière que chacune des tranches de cette masse communique à sa voisine la charge qui lui a été transmise du côté opposé, et la force qui pousse ainsi cette charge en avant est ce que l'on appelle la *force électromotrice.* Tout le monde sait encore que la conductibilité *électrolytique,* qui est surtout inhérente aux liquides, est le résultat d'une série de décompositions et recompositions électrochimiques successives, effectuées de molécule à molécule sous l'influence des polarités électriques développées sur les électrodes, lesquelles polarités, en provoquant la rupture de l'équilibre électrique des molécules liquides les plus voisines, déterminent en même temps la séparation des éléments chimiques qui les composent. Les molécules qui enveloppent ces dernières se trouvant, par suite de cette décomposition, soumises à l'action électrique des éléments chimiques non transportés sur les électrodes, et qui sont électrisés d'une manière

inverse à ces électrodes, sont décomposées à leur tour, et l'action se répétant ainsi de proche en proche à travers toutes les couches de molécules qui séparent les deux électrodes, le mouvement électrique se trouve transmis comme s'il s'était porté d'une molécule à l'autre sous l'influence d'une conductibilité simplement métallique.

La conductibilité *électrotonique,* qui n'est pas encore admise par tous les physiciens, bien que Faraday l'ait regardée comme parfaitement établie, est analogue à la conductibilité électrolytique, et s'applique aux corps diélectriques. Elle est le résultat d'une polarisation particulière, qu'acquièrent leurs molécules sous l'influence d'une condensation électrostatique effectuée par les électrodes, lesquelles électrodes constituent alors avec le corps lui-même une sorte de condensateur dont elles sont les armatures. Par suite de cette condensation, il se produit, dès les premiers instants de la fermeture du circuit, *un courant de charge* plus ou moins énergique (suivant la capacité électrostatique du diélectrique), qui se trouve accompagné d'une sorte d'absorption électrique à l'intérieur de la masse du diélectrique, et qui est suivi d'un courant permanent beaucoup plus faible, résultant de décompositions et recompositions électriques effectuées moléculairement de proche en proche, comme dans les liquides, mais sans décomposition chimique. Les Anglais ont donné à ce genre de phénomène le nom d'*électrification,* et il joue un rôle très-important dans les transmissions électriques à travers les câbles sous-marins.

De ces trois sortes de conductibilités, la conductibilité électrolytique est celle qui se produit le plus énergiquement dans les corps médiocrement conducteurs, et elle donne en conséquence lieu à des effets de polarisation très-marqués, qui ont été pour moi l'objet d'une étude spéciale et dont je parlerai avec détails dans un prochain Chapitre.

I. — Disposition générale des expériences et calculs qui s'y rapportent.

Les expériences que j'ai entreprises avec les corps médiocrement conducteurs ont été faites avec des échantillons taillés de ces corps. Quand c'étaient des bois, ces échantillons avaient 8 centimètres de longueur sur 3 de largeur et 1 centimètre d'épaisseur; quand c'étaient des minéraux, ils étaient débités en plaquettes d'environ 4 centimètres de longueur sur $2^c,5$ de largeur et $\frac{1}{2}$ centimètre d'épaisseur. J'enveloppais les extrémités de ces prismes avec des lames de platine que je serrais fortement avec des pinces en bronze, et les fils du circuit étaient fixés sur ces pinces au moyen de boutons d'attache. Je m'arrangeais de manière que la pression se fît des deux côtés sur une certaine surface, comme si mes échantillons étaient pris des deux côtés dans les mâchoires d'un étau.

Le galvanomètre que j'ai employé avait été construit par M. Ruhmkorff avec un soin particulier et était d'une extrême sensibilité : il avait trente-six mille tours de spires, et présentait une résistance de fil équivalente à 733 kilomètres de fil télégraphique. Il était muni d'un système astatique armé d'un miroir pour former à volonté un galvanomètre de Thomson. On pourra se faire une idée de la sensibilité de cet appareil, quand je dirai qu'en appliquant sur les bornes d'attache correspondant aux extrémités du fil les deux doigts, j'obtenais une déviation de 30 à 40 degrés.

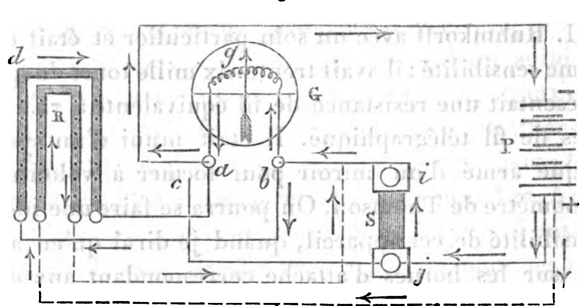
Comme, avec un instrument aussi sensible, il était difficile de modérer la force des courants dans des limites convenables pour l'appréciation des déviations, j'étais obligé d'employer comme appareil accessoire un jeu de bobines étalonnées, disposées de manière à donner les différentes résistances comprises entre 100 mètres et 2048 kilomètres

de fil télégraphique, soit de 1 à 20480 unités de l'Association britannique. Ces résistances étaient distribuées en deux séries parallèles, composées des mêmes multiples de l'unité, de manière à en faire, au besoin, les deux branches fixes d'un pont de Wheatstone ou à les employer séparément sur des circuits différents.

En introduisant entre les deux bouts du fil du galvanomètre l'une ou l'autre des séries de résistances de cet appareil, je pouvais en faire varier la sensibilité dans un rapport connu, et dans telles proportions qu'il pouvait me convenir. Cependant la sensibilité de cet instrument était si grande, qu'en reliant les deux bouts du multiplicateur par le conducteur sans résistance de l'appareil, j'ai toujours obtenu une déviation plus qu'appréciable avec une pile équivalente à douze éléments Daniell.

La *fig.* 1 ci-dessous représente du reste la manière dont j'ai disposé mes expériences.

Fig. 1.



G est le galvanomètre dont les bornes d'attache sont en *a* et *b*; R le rhéostat ou le jeu de bobines étalonnées disposées en deux séries R et *d*; S le corps médiocrement conducteur dont les électrodes sont en *i* et *j*; P la pile de douze éléments Daniell employée. Les lignes ponctuées représentent le circuit en rapport avec la série R du rhéostat quand on veut la substituer au corps médiocrement conducteur

pour en mesurer directement la résistance. Les lignes pleines se rapportent au circuit de l'électrolyte, qui se divise en deux parties aux bornes *a* et *b* pour fournir deux dérivations, l'une passant par la série *d* du rhéostat, l'autre par le fil *g* du galvanomètre. La marche des courants est indiquée par des flèches. Enfin *cj* est le fil qui, étant fixé à la borne *a*, permet d'obtenir les courants de polarisation quand la pile est retirée du circuit ainsi que le rhéostat.

Il est facile de comprendre qu'avec un galvanomètre aussi délicat que celui que j'employais, la mesure des résistances ne pouvait être possible qu'avec le système du pont de Wheatstone, ou en rapportant à une même déviation l'intensité du courant traversant successivement la résistance qu'il s'agissait de mesurer et le système des résistances étalonnées, disposé de manière à fournir des effets comparables. C'est ce dernier moyen auquel j'ai eu recours, et j'employais naturellement pour cela le système des dérivations précédemment décrit. La résistance que j'introduisais ainsi entre les deux bouts du fil de mon galvanomètre était 100 mètres, 1000 mètres ou 4000 mètres, soit 1, 10 ou 40 unités britanniques. Il s'agissait alors d'en déduire les résistances inconnues.

Quand la résistance du corps médiocrement conducteur ne dépassait pas 2048 kilomètres, je pouvais facilement, en conservant la même dérivation dans les deux cas, mesurer la résistance inconnue par celle que je développais sur l'appareil rhéostatique pour obtenir, avec mes résistances étalonnées, une même déviation; mais, quand la résistance inconnue était assez considérable pour ne pas permettre l'emploi de la dérivation, parce que la déviation eût été alors trop faible, j'étais obligé d'effectuer un calcul basé sur la comparaison des circuits simples et des circuits dérivés, et voici comment j'y parvenais.

Si nous appelons R la résistance développée sur l'appareil rhéostatique, *g* la résistance du galvanomètre, *d* la

résistance de la dérivation, I l'intensité du courant, E la force électromotrice de la pile, r sa résistance et celle des fils de jonction, on aura, au moment de l'expérience faite avec le corps mauvais conducteur, et sous l'influence du courant qui le traversera directement,

$$I = \frac{E}{r+g+x},$$

x représentant la résistance de ce mauvais conducteur.

Quand on aura obtenu la déviation I en disposant convenablement la dérivation d et la résistance R, on aura

$$I = \frac{Ed}{(r+R)(g+d)+gd},$$

et de ces deux équations, qui fournissent

$$(1) \qquad \frac{Ed}{(r+R)(g+d)+gd} = \frac{E}{r+g+x},$$

on déduit

$$(2) \qquad x = \frac{g(r+R)}{d} + R.$$

Or, en partant de cette formule avec une dérivation d égale à 100 mètres, voici les différentes valeurs de x qui, avec ma pile équivalente à 12 éléments Daniell, corespondaient aux différentes déviations galvanométriques inscrites dans la première colonne de la Table suivante :

12°	R = 2048km	x = 15057868km
14	R = 1536	x = 11304396
16	R = 1280	x = 9427660
18	R = 1024	x = 7550924
22	R = 768	x = 5674188
26	R = 640	x = 4735820
30	R = 512	x = 3797452
36	R = 384	x = 2859084

41°	$R = 320^{km}$	$x = 2389900^{km}$
46	$R = 256$	$x = 1920716$
53	$R = 192$	$x = 1451532$
57,5	$R = 160$	$x = 1216940$
62,5	$R = 128$	$x = 982348$
67,5	$R = 96$	$x = 747756$
74	$R = 64$	$x = 513164$
77,5	$R = 48$	$x = 395868$
81,5	$R = 32$	$x = 278572$
84	$R = 24$	$x = 219924$
85,5	$R = 16$	$x = 161276$

Si, après avoir fait ainsi la Table des résistances correspondant aux différentes déviations du galvanomètre sous l'influence d'une dérivation d, on veut savoir la résistance qui correspondrait à une déviation donnée I, obtenue avec une dérivation d' différente de d et avec la même pile, il faudrait considérer que, dans un cas, on aurait

$$I = \frac{Ed}{(r+R)(g+d)+gd},$$

et que dans l'autre on aurait

$$I = \frac{Ed'}{(r+R')(g+d')+gd'};$$

et l'on tire de ces deux équations

$$(3) \qquad R' = \frac{(r+R)(g+d)+g(d-d')}{g+d'} \cdot \frac{d'}{d}.$$

Supposons qu'en employant une dérivation d' égale à 4000 mètres on ait obtenu avec une pierre conductrice une déviation de $77^{\circ},5$, la pile restant, bien entendu, la même, on aura, en se rapportant à la Table précédente, $R = 48^{km}$, et par conséquent $(r+R) = 54^{km}$, d'où :

$$R' = \frac{(54^{km})\times(733+0,1)+733(0,1-4)}{733+4} \times \frac{4}{0,1} = 1993^{km},2.$$

En faisant directement l'expérience, j'ai trouvé à peu de chose près le chiffre que je viens d'indiquer; ainsi, pour une déviation de 77 degrés que fournissait la pierre en question avec une dérivation de 4 kilomètres, j'ai trouvé pour R' une résistance de 2032 kilomètres. Comme le chiffre 48 kilomètres qui a servi de base aux calculs s'applique à une déviation plus forte que 77 degrés, on peut comprendre que le chiffre de R' calculé doit être un peu au-dessous de celui de l'expérience. On peut, en conséquence, regarder cette méthode de calcul comme suffisamment exacte pour ces sortes d'expériences. Quoi qu'il en soit, il ressort du tableau que nous avons donné précédemment que les déviations fournies par le courant d'une pile de six éléments à bichromate de potasse, à écoulement continu, ou d'une pile de Daniell de 12 grands éléments, traversant en entier un corps médiocrement conducteur, *correspondent à d'énormes résistances;* car, dans le cas où ces déviations n'atteignent que 12 degrés, elles supposent à ce corps médiocrement conducteur une résistance *d'environ* 15 *millions de kilomètres de fil télégraphique,* et, dans le cas où elles atteignent 86 degrés, cette résistance est encore de plus de 160 000 kilomètres. Il ne faut donc pas être effrayé des déviations que présenteront les différents corps que nous étudierons; car, avec de pareilles résistances, on peut les regarder dans la pratique comme relativement isolants.

Nous verrons dans la suite de ce travail que beaucoup de corps médiocrement conducteurs fournissent des courants locaux qui sont dus, soit à leur hétérogénéité de composition chimique, soit à des différences d'humidité aux deux électrodes, soit à une foule d'autres actions que j'ai étudiées avec détails dans mes Mémoires sur les courants telluriques et les transmissions électriques à travers le sol. Pour apprécier les forces électromotrices de ces courants locaux, j'ai été conduit à employer une méthode analogue à celle que je viens d'indiquer pour la mesure des résistances,

et qui fournit des résulats suffisamment exacts pour des effets aussi capricieux que ceux que l'on rencontre avec ce genre de conducteurs.

Cette méthode consiste à comparer ces courants locaux à celui d'un élément Daniell convenablement disposé pour représenter le type servant d'unité, et à faire varier l'intensité de ce dernier courant avec un appareil rhéostatique à résistances étalonnées, jusqu'à ce que la déviation produite sur le galvonomètre devienne la même que celle fournie par le courant local. En raison de la grande sensibilité du galvanomètre, il faut, pour obtenir ce résultat, employer le système des dérivations; mais ce système, comme on l'a vu, ne présente rien de bien compliqué. Connaissant, par les moyens indiqués précédemment, la résistance du corps médiocrement conducteur, et la résistance de l'élément Daniell étant d'ailleurs déterminée, on se trouve avoir tous les éléments nécessaires pour le calcul des forces électromotrices en question. En effet, en appelant ρ la résistance de la pierre, g celle du galvanomètre, d celle de la dérivation, r celle de la pile de Daniell, y compris la résistance des fils de communication, R celle du rhéostat, e la force électromotrice du courant local, E celle de la pile de Daniell, on peut poser, au moment où l'on arrive à obtenir avec les deux courants égalité de déviations galvanométriques,

$$(4) \qquad \frac{e}{\rho + g} = \frac{\mathrm{E}d}{(r + \mathrm{R})(g + d) + gd},$$

d'où

$$(5) \qquad e = \frac{\mathrm{E}d(\rho + g)}{(\mathrm{R} + r)(g + d) + gd},$$

équation qui, en employant pour d une résistance de 1 kilomètre et en prenant E pour unité, se réduit à

$$(6) \qquad e = \frac{\rho + g}{(\mathrm{R} + 1)(g + 1) + g}.$$

Or, dans cette équation, il n'y a de variable que les quantités R et ρ. Cette dernière se mesure comme il a été dit précédemment, et la première dépend de la déviation indiquée sur le galvanomètre; de sorte qu'il suffit de noter la déviation fournie sur le galvanomètre par le courant local, de chercher sur un tableau indiquant les valeurs de R correspondant aux différentes déviations du galvanomètre celle qui correspond à la déviation notée, et d'introduire cette valeur dans la formule précédente. Voici le tableau en question que j'ai calculé pour mon galvanomètre en prenant la dérivation *d* égale à 1000 mètres, et en prenant pour source électrique un élément de Daniell :

89°	R = 3 km	65°	R = 68 km
88	R = 6	64	R = 72
87	R = 8	63	R = 75
86	R = 10	62	R = 78
85	R = 12	61	R = 82
84	R = 15	60	R = 86
83	R = 17	59	R = 90
82	R = 19	58	R = 96
81	R = 22	57	R = 100
80	R = 24	56	R = 104
79	R = 27	55	R = 108
78	R = 29	54	R = 113
77	R = 31	53	R = 119
76	R = 34	52	R = 124
75	R = 37	51	R = 129
74	R = 39	50	R = 135
73	R = 43	49	R = 141
72	R = 46	48	R = 147
71	R = 48	47	R = 153
70	R = 51	46	R = 160
69	R = 54	45	R = 165
68	R = 57	44	R = 174
67	R = 61	43	R = 182
66	R = 64	42	R = 190

41°	R = 196^{km}	26°	R = 400^{km}
40	R = 204	25	R = 422
39	R = 214	24	R = 448
38	R = 224	23	R = 476
37	R = 233	22	R = 508
36	R = 241	21	R = 544
35	R = 253	20	R = 576
34	R = 266	19	R = 620
33	R = 280	18	R = 664
32	R = 294	17	R = 702
31	R = 308	16	R = 767
30	R = 322	15	R = 836
29	R = 340	14	R = 960
28	R = 359	13	R = 1023
27	R = 375		

J'ai pu, au moyen de ce tableau, calculer facilement la force électromotrice des courants locaux dus à l'action d'électrodes de différente nature sur la pierre dont j'ai indiqué précédemment la résistance. Ces courants sont plus énergiques qu'on ne le pense, comme on le verra plus tard, et, pour qu'on voie immédiatement l'usage de la formule précédente, il me suffira d'indiquer le calcul relatif aux courants développés par des électrodes platine et zinc appliquées sur la pierre en question et qui présentait, au moment de l'expérience, une résistance de 1754 kilomètres. L'intensité de ces courants était représentée par 86 degrés. Or la résistance R correspondant à cette intensité étant 10 kilomètres, la formule devenait

$$e = \frac{1754^{km} + 733^{km}}{(10^{km} + 1)(733 + 1) + 733} = 0,28.$$

Ainsi ce courant avait une force électromotrice équivalente environ au quart de celle d'un élément Daniell.

Il est rare, comme on le verra par la suite, qu'un corps médiocrement conducteur présente la même résistance en

la prenant successivement avec les deux sens du courant, et même en admettant qu'on ait laissé évanouir les courants de polarisation. Cela tient aux courants locaux dont il vient d'être question et aux polarités rémanentes que conservent toujours, pendant longtemps, les corps médiocrement conducteurs. Pour obtenir alors la véritable résistance, on est obligé d'avoir recours à un nouveau calcul basé sur l'intervention de la force électromotrice e du courant local, qui est le plus souvent combinée avec celle des courants de polarisation. Dans ces conditions, l'intensité du courant dans les deux cas peut être représentée par

$$(7)\qquad I=\frac{E-e}{r+\rho+g},$$

et

$$(8)\qquad I'=\frac{E+e}{r+\rho+g},$$

et de ces deux équations l'on déduit.

$$(9)\qquad \rho=\frac{2E}{I+I'}-(r+g).$$

Les valeurs de I et I' sont alors données par les formules

$$I=\frac{Ed}{(R+r)(g+d)+gd}\quad \text{et}\quad I'=\frac{Ed}{(R'+r)(g+d)+gd}.$$

Cette valeur de ρ devient, dans le cas où l'on est obligé d'employer avec la pierre la dérivation d,

$$(10)\qquad \rho=\frac{\frac{2Ed}{I+I'}-\left[r(g+d)+gd\right]}{g+d}.$$

Quand le corps médiocrement conducteur permet l'emploi du galvanomètre différentiel, le calcul est plus simple; car, au moment où l'on a égalisé les deux résistances dans

les deux circuits du galvanomètre, on se trouve avoir, en appelant R, R′ les résistances développées sur le rhéostat, t la résistance du circuit complété par le corps mauvais conducteur, et en supposant que le courant local marche en sens contraire de celui de la pile,

$$(11)\quad \frac{Et}{r(t+R)+tR} = \frac{(E-e)R}{r(t+R)+tR} \quad \text{ou} \quad Et = (E-e)R$$

et pour le cas où les deux courants marchent dans le même sens

$$(12)\quad \frac{Et}{r(t+R')+tR'} = \frac{(E+e)R'}{r(t+R')+tR'} \quad \text{ou} \quad Et = (E+e)R'.$$

Or de ces deux équations on tire

$$(13)\qquad t = \frac{2RR'}{R+R'}$$

et

$$(14)\qquad \rho = \frac{2RR'}{R+R'} - l,$$

en appelant l la résistance métallique du circuit complété par le mauvais conducteur.

Ces deux dernières formules, que j'ai le premier établies, sont également applicables au cas où l'on emploie, pour mesurer la résistance du circuit t, le pont de Wheatstone. M. F. Jacob en a donné la démonstration dans le *Telegraphic Journal*, t. IV, p. 264.

Ces différents calculs permettent, du reste, de déterminer la force électromotrice e du courant local combinée avec celle du courant de polarisation; car on tire des équations (7) et (8)

$$(15)\qquad e = E - (r + \rho + g)I,$$

et

$$(16)\qquad e = I'(r + \rho + g) - E,$$

et des équations (11) et (12),

$$(17) \qquad e = \frac{E(t - R')}{R'},$$

et

$$(18) \qquad e = \frac{E(R - t)}{R}.$$

Si l'on compare les forces électromotrices ainsi déterminées à celle du courant local que l'on calcule directement d'après l'expérience au moyen des formules connues, on trouve une différence considérable qui est attribuable aux effets de polarisation alors combinés avec ceux du courant local. En effet, si nous désignons par e' la force électromotrice résultant de ces effets de polarisation, la force électromotrice totale du courant traversant le mauvais conducteur sera $E - e - e'$, pour un certain sens de ce courant, et $E + e - e'$ pour l'autre sens; de sorte que, si l'on tient compte de e' dans les formules précédentes, on a pour véritable valeur de ρ

$$(18) \qquad \rho = \frac{E - e'}{E} \cdot \frac{2RR'}{R + R'} - l,$$

et pour valeur de e

$$e = \frac{E(R - t)}{R} - e' \quad \text{et} \quad e = \frac{E(t - R')}{R'} + e',$$

ce qui revient à

$$(19) \qquad e + e' = \frac{E(R - t)}{R}$$

et à

$$(20) \qquad e - e' = \frac{E(t - R')}{R'}.$$

Conséquemment, en attribuant à E sa véritable valeur, et à t celle que l'on déduit de la formule (13), on obtient dans un cas la somme des deux forces électromotrices e

et e' et dans l'autre leur différence. Pour connaître la véritable valeur de e par cette méthode, il faudrait connaître celle du courant de polarisation e', et alors on aurait

$$(21) \qquad e = \frac{(E - e')(R - R')}{R + R'};$$

mais il vaut mieux employer la méthode directe.

Il s'agit de voir cependant comment l'intervention d'une force électromotrice e, qui est toujours très-faible, agit assez puissamment sur la conductibilité du corps médiocrement conducteur pour faire varier dans des proportions considérables l'intensité du courant qui le traverse; et, pour qu'on puisse se faire une idée nette de cette puissance d'action, il me suffira de dire que le courant local déterminé avec la pierre dont il a été déjà question précédemment, et dont la force électromotrice était environ le quart de celle d'un élément Daniell, pouvait traverser un circuit de 4519 kilomètres de résistance totale en déterminant une déviation de 81 degrés, alors que, en traversant le même circuit augmenté seulement de 1 kilomètre, le courant d'un élément Daniell ne fournissait qu'une déviation de 26 degrés. Cette particularité, qui pourrait faire croire, au premier abord, que l'accroissement de résistance d'un couple serait favorable au développement de sa tension, tient uniquement aux effets de polarisation et à la manière dont le circuit extérieur est disposé par rapport au générateur. Dans un cas en effet, quand c'est le courant local de la pierre qui constitue le générateur, le circuit extérieur est complétement métallique, et il n'y a d'autre effet de polarisation produit que celui qui est déterminé à l'électrode négative, effet qui, comme on le verra, est bien moindre que celui qui se produit à l'électrode positive. Dans l'autre cas, au contraire, le courant de la pile doit traverser non-seulement l'électrolyte constitué

par son liquide excitateur, mais encore l'électrolyte représenté par la pierre qui, cette fois, fournit des effets de polarisation aux deux électrodes. Or, si l'on considère que, dans l'effet de polarisation électrique produit, celui déterminé à l'électrode négative n'entre que pour un quinzième environ, et encore en admettant que la source qui a provoqué ces deux effets de polarisation soit restée la même, on comprend aisément que, dans le cas du courant de la pierre, la force électromotrice e soit restée à peu près constante, c'est-à-dire $\frac{E}{4}$, alors que, dans le cas du courant de la pile, la force électromotrice de celle-ci, en devenant $E - e$, ait pris une valeur inférieure à $\frac{E}{4}$. Il faut d'ailleurs observer que la polarisation à l'électrode négative du couple devait encore s'ajouter à la polarisation de l'électrolyte.

D'après ces considérations, l'explication du rôle considérable des courants locaux dans la conductibilité des corps médiocrement conducteurs devient facile. En effet, ces courants, ne pouvant traverser l'électrolyte constitué par les liquides de la pile, sont dans l'impossibilité de déterminer sur les électrodes polaires de celle-ci un effet de polarisation; mais leur force électromotrice se combinant sans affaiblissement avec celle de la pile, tantôt dans le même sens, tantôt en sens contraire, suivant la direction réciproque des deux courants, produit un effet d'autant plus considérable que le courant de la pile se trouve, comme on l'a vu, subir un notable affaiblissement par suite des effets de polarisation qu'il détermine.

J'ai pu me convaincre de la vérité de cette explication en plaçant la pierre qui fournissait le courant local dont il vient d'être question dans les mêmes conditions que la pile, par rapport au circuit extérieur, et en égalisant les résistances totales des circuits dans chaque expérience.

Cette fois, l'avantage est resté entièrement à la pile; ainsi le courant fourni par la pierre a donné une déviation de 35 degrés au début, qui s'est réduite à 14 degrés au bout de cinq minutes, et les déviations correspondantes produites par le courant de la pile ont été 56 degrés et 20 degrés.

Cette influence des effets de la polarisation sur la conduction des courants à travers les corps médiocrement conducteurs n'est pas la seule : on la retrouve encore dans les dérivations qui peuvent être faites entre ces conducteurs et la partie métallique du circuit. Ainsi, si l'on adapte à la pierre dont nous avons parlé une troisième électrode en platine réunie au circuit du galvanomètre, on trouvera que l'intensité du courant que la pierre développera sera très-peu altérée par la dérivation. On constatera, par exemple, que, quand cette dérivation sera insérée entre l'électrode zinc et le galvanomètre, le courant, qui sans dérivation était de 86 degrés, tombera à 85 $\frac{1}{2}$ degrés, et que, quand cette dérivation sera insérée entre le galvanomètre et la lame de platine, ce courant atteindra 86 $\frac{1}{2}$ degrés. Il est vrai que, dans cette expérience, cette dérivation présentait une résistance de 1000 kilomètres et que, quand elle était réduite au simple fil de jonction du rhéostat, ces déviations étaient, dans le premier cas, 85 $\frac{1}{4}$ degrés et dans le second 87 degrés. Mais si, au lieu de constituer le générateur électrique, la pierre n'eût représenté qu'un simple électrolyte traversé par le courant d'un élément de Daniell, et qu'elle eût été munie à cet effet de trois électrodes de platine, la déviation galvanométrique, qui, sans la dérivation, aurait été de 23 degrés, serait tombée à 10 degrés quand la dérivation peu résistante aurait été insérée entre la pile et le galvanomètre, et serait remontée à 27 degrés quand elle aurait été placée entre le galvanomètre et la pierre. Si cette dérivation eût été plus résistante (de 1000 kilomètres), le courant, qui n'aurait plus été que

de 16 degrés, serait tombé dans le premier cas à 9 degrés, et serait remonté dans le second à 24 degrés.

On a déjà compris que les affaiblissements et les renforcements de l'intensité électrique primitive constatés dans les expériences précédentes étaient simplement le résultat de ce que, suivant la position de la dérivation par rapport au galvanomètre, le courant traversait celui-ci en totalité ou partiellement; mais on peut reconnaître toujours que *les dérivations affectent beaucoup moins le courant, quand les pôles du générateur qui le produit sont placés aux deux extrémités du circuit métallique, que quand ils sont placés à une seule de ses extrémités.* Cette différence d'action tient sans doute aux effets électriques qui sont produits au sein du générateur lui-même, par suite de l'intervention de ces dérivations. En effet, dans le cas où les deux pôles de ce générateur sont en rapport avec les deux extrémités du circuit, la dérivation a pour effet d'accroître l'intensité du courant dans la partie du circuit en rapport avec le pôle négatif, et d'augmenter par conséquent l'énergie de l'oxydation à ce pôle; en même temps elle constitue une électrode négative intermédiaire qui absorbe une partie des effets de polarisation, lesquels seraient sans elle entièrement concentrés sur la lame électronégative du générateur. Or ces deux causes font que, si le courant a une tendance à s'affaiblir au bout correspondant à l'électrode de platine par l'effet de la dérivation, cette tendance se trouve à peu près compensée. Quand les pôles du générateur sont au contraire placés à une seule des extrémités du circuit et que l'un d'eux est en rapport avec l'une des électrodes de la pierre, la dérivation non-seulement affaiblit sans compensation l'intensité électrique à l'extrémité du circuit en écoulant une partie du courant, mais elle renforce les effets de polarisation sur la lame en rapport direct avec la pile, et ces effets, déterminant sur celle des électrodes de la pile

qui est reliée à cette lame une tension électrique contraire, diminuent la force électromotrice de la pile elle-même.

Pour faire varier dans des conditions connues la conductibilité des corps médiocrement conducteurs que j'avais à étudier, j'ai employé deux moyens, l'*humidification* et le *desséchement*. L'humidification était obtenue, soit en plaçant les corps en question dans une cave humide dont le degré d'humidité était indiqué par un hygromètre, soit au moyen d'une caisse dont les parois étaient recouvertes de linges mouillés et qui contenait plusieurs étagères à claire-voie, dont la dernière, celle du dessus, était hermétiquement fermée par des linges également mouillés. Les corps à étudier étaient soigneusement placés sur les étagères intermédiaires, et le degré d'humidité de la caisse était encore indiqué par un hygromètre.

Pour le desséchement, j'ai employé également plusieurs systèmes; mais celui qui m'a donné les meilleurs résultats était de disposer les corps à étudier sur des plats en porcelaine, et de renfermer ceux-ci dans une étuve dont la température était indiquée par un thermomètre métallique établi à cet effet. Cette étuve n'était, du reste, autre chose que le four du fourneau économique de ma cuisine. Ordinairement un quart d'heure de séjour dans ce fourneau suffisait pour dessécher les petits échantillons de bois que j'employais; mais il n'en était pas de même pour certaines pierres, telles que les silex, qui, malgré un séjour de quatre heures, étaient encore conductrices électrolytiquement.

II. — Phénomènes physiques qui accompagnent la conductibilité électrique des corps médiocrement conducteurs.

Effets de l'humidité sur la conductibilité des corps médiocrement conducteurs.

La conductibilité des corps médiocrement conducteurs appartenant aux espèces minérales et ligneuses est, comme nous l'avons déjà dit, essentiellement électrolytique, et ce genre de conductibilité provient d'une propriété hygrométrique toute particulière qu'ils possèdent et qui est tellement prononcée chez quelques-uns d'entre eux, que la quantité d'eau qu'ils empruntent à l'air est susceptible d'être pesée. Un silex particulier dit *silex d'Hérouville,* dont je parlerai plus loin avec détails, est précisément dans ces conditions, et les expériences suivantes, que M. Damour a eu l'obligeance de faire pour moi, peuvent le démontrer de la manière la plus frappante :

« Un fragment de ce silex, du poids de $6^{gr},0510$, ayant été exposé pour le dessécher à une température de $+65^{\circ}$ à $+70^{\circ}$, a perdu au bout d'une heure $0^{gr},0560$, après quatre heures $0^{gr},0600$. Ayant été exposé à l'air libre, il a repris en douze heures $0^{gr},02500$, et, après trois jours, 0,03700. Placé sous une cloche de verre, au-dessus d'un vase contenant de l'eau, il a repris, après vingt-quatre heures, son poids primitif de $6^{gr},0510$, plus un excédant de $0^{gr},1350$, en tout $6^{gr},1860$. Remis à l'air libre, il a perdu l'excédant après vingt-quatre heures, et il est revenu au poids primitif de $6^{gr},0510$; mais, étant abandonné à l'air libre pendant dix jours à une température qui a varié de $+18^{\circ}$ à $+30^{\circ}$, il a perdu une partie de ce poids, qui changeait chaque jour, et cette perte oscillait entre $0^{gr},0120$ et $0^{gr},0180$.

Ces expériences sont une démonstration matérielle du fait que j'avais avancé, mais le galvanomètre l'indiquait

déjà de la manière la plus frappante, puisque j'ai pu constituer avec ces sortes de conducteurs des hygromètres assez sensibles. Voici, en effet, quelques-uns des résultats des expériences que j'ai entreprises à ce sujet avec différents corps de ce genre et en observant parallèlement l'hygromètre et le thermomètre.

	9h matin.	Midi.	3h soir.	6h soir.	9h soir.	Minuit.
22 septembre 1874 (temps clair).						
Silex noir	69	47	21	23	48	52
Hygromètre	43	20	18	27	40	43
Thermomètre	15,8	18	19,8	18,2	15	14,8
Schiste dur	9	0	1	2	3	5
18 *septembre* (temps couvert).						
Serpentine	24	21	21	26	32	38
Hygromètre	43	35	40	50	54	55
Thermomètre	13,8	17,2	16,8	15,8	15	14,4
Pierre calcaire de Caen	90	58	34	45	66	75
30 *juillet* (temps serein).						
Bois d'ébène	45	32,5	21	19	13	27
Hygromètre	31	21,5	32	31	45	53
Thermomètre	18,4	21	21	20,7	18	15,3
Bois de tilleul	38,5	15	3	6	7	18
31 *juillet* (temps couvert).						
Bois d'ébène	40	33	28	26	28	36
Hygromètre	38	39	38	40	44	51
Thermomètre	18,5	18,5	19,5	19,4	18	17
Bois de tilleul	30	17,5	13,5	12,5	15	23

On peut déduire de ces tableaux plusieurs faits importants; ainsi l'on voit :

1° Que les variations de la conductibilité des corps médiocrement conducteurs suivent celles de l'humidité de l'air, et, comme cette dernière, leur marche se produit en sens inverse de celle de la température;

2° Que les maxima et minima de conductibilité se produisent plus ou moins longtemps après les maxima et

minima hygrométriques, et cela d'autant plus que la masse du corps médiocrement conducteur est plus grande ;

3° Que cet écart des maxima et minima de conductibilité par rapport à ceux de l'humidité de l'air est généralement plus grand avec les corps ligneux qu'avec les minéraux; *mais il varie dans une très-grande proportion suivant la densité et le degré de porosité de ces corps. Si ces bois sont très-denses et peu poreux, comme les bois durs et les pierres dures (notamment l'ébène et les silex), les variations de leur conductibilité sont moins accentuées et s'effectuent plus lentement que chez les corps très-poreux ou à tissus lâches, comme les pierres calcaires et les bois mous,* ce qui leur suppose une faculté d'absorption et de déperdition d'humidité moins prompte. De plus, comme ils abandonnent leur humidité plus difficilement qu'ils ne l'acquièrent, il arrive qu'à la longue ils peuvent emmagasiner une quantité d'humidité assez grande, ce qui les rend en somme meilleurs conducteurs. C'est pourquoi les bois durs, très-vieux, que l'on croirait devoir être très-secs, ne le sont pourtant pas, et rouillent les clous qui y sont enfoncés ; mais, comme les variations de cette humidité sont peu sensibles, *ils travaillent moins une fois employés que les bois mous* qui ont pu être plus secs.

Pour qu'on puisse se faire une idée exacte de ces différences de pouvoir hygrométrique entre les bois durs et les bois mous, il me suffira de dire qu'un morceau de bois d'ébène qui produisait, au moment où il m'a été livré par le menuisier, une déviation de 86 degrés et qui n'en fournissait aucune après un passage de deux heures dans l'étuve, donnait lieu à une déviation de 75 degrés après un séjour de deux heures seulement dans la caisse humide, et de 80 degrés après un séjour de cinq heures. Après un nouveau passage à l'étuve de deux heures, et un séjour de quinze heures dans la caisse humide, la déviation n'a pu atteindre que 14 degrés. On voit par là qu'un premier pas-

sage de deux heures dans l'étuve n'avait pas suffi pour enlever à cet échantillon de bois toute son humidité, et que celle-ci reparaissait aussitôt que la partie superficielle était assez humidifiée pour permettre à l'action électrique de pénétrer jusqu'à la partie conservée humide. Ce n'est en effet qu'après le second passage à l'étuve que la dessiccation a été assez complète pour permettre à l'humidité absorbée d'agir seule pour conduire le courant; aussi voyons-nous qu'il a fallu quinze heures pour arriver à n'avoir qu'une déviation de 14 degrés. Avec les bois mous, il n'en est pas de même. Ainsi l'échantillon de tilleul qui, au moment où il m'a été remis, fournissait une déviation de 87 degrés, n'en fournissait qu'une de 10 degrés après le passage de deux heures à l'étuve et le séjour de deux heures dans la caisse humide. Il est vrai que cette déviation devenait de 24 degrés après le séjour de cinq heures du bois dans la caisse, et le nouveau passage de deux heures, de celui-ci à l'étuve, n'avait pas empêché cette déviation de devenir de 43 degrés après le séjour de quinze heures du bois dans la caisse. Or cette déviation est 3 fois plus forte que celle produite par l'ébène dans les mêmes conditions, bien que, au premier passage à l'étuve et après le premier séjour dans la caisse, elle n'eût été que la huitième partie de celle déterminée par ce même bois d'ébène. On en verra d'autres exemples dans la seconde partie de ce Mémoire. Nous croyons toutefois devoir rapporter ici, pour montrer avec quelle lenteur l'absorption de l'humidité est faite par les bois durs, et comment s'emmagasine successivement cette humidité, une série d'expériences hygrométriques faites pendant six jours consécutifs avec le bois d'ébène par un temps exceptionnellement beau, et après que l'échantillon avait été complétement desséché à l'étuve.

Dates.	Conductibilité de l'ébène.							Hygromètre.							Thermomètre.						
	6h mat.	9h mat.	Midi.	3h soir.	6h soir.	9h soir.	Mi-nuit.	6h mat.	9h mat.	Midi.	3h soir.	6h soir.	9h soir.	Mi-nuit.	6h mat.	9h mat.	Midi.	3h soir.	6h soir.	9h soir.	Mi-nuit.
13 juill.	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	45°	27°	19°	23°	26°,5	43°	48°	16°	20°,5	24°,2	24°	23°	20°	19°
14.....	12	11,5	8	5	0	7	12	48	24,5	20	19	34	46	50	16,7	24,5	26	25	22	18,7	17
15.....	24	20	12	8	0	8	12,5	50	30	21	23	29	45	48	17	22,2	24	24,7	23	20	19
16.....	17	16	12,5	9,4	0	10	14	39	30	25	25	31,5	44	48	19	23	25	25,2	23	20,5	19
17.....	25	18	13,5	10	0	8,5	10	45	25	21	26	30	44	45	18	22	23	22,7	21	18,7	17
18.....	24	17	12,5	10	0	9,2	17,5	47	23,5	24,5	27	35	48,5	50	16,5	21	22,5	22,6	21,3	19	17,5
Moy.	20,4	16,5	11,7	8,5	0	8,5	13,2	45,6	26,6	21,7	23,8	31	45,1	48,1	17,2	22,2	24,1	24	22,2	19,5	18,1

Lorsqu'un corps médiocrement conducteur renfermé depuis longtemps dans un appartement est exposé à l'air, *il augmente pendant un certain temps de conductibilité*, et ce n'est qu'au bout de plusieurs heures et même quelquefois de plusieurs jours qu'il conserve un état normal qui suit alors toutes les variations de l'humidité de l'air. Ainsi un silex jaune de Chine qui, exposé à l'air à dix heures du matin, avait donné une déviation de 48 degrés, en a fourni une de 59 degrés à 10^h, 15, une autre de 80 degrés à midi et une autre de 84 degrés à 3 heures. Cet effet tient sans doute à une pénétration successive de l'humidité de l'air à travers toute la masse du corps électrisé, pénétration qui doit être complète, avant que la partie superficielle puisse, en subissant les effets des variations de l'humidité atmosphérique, réagir assez énergiquement par elle-même pour impressionner les électrodes qui sont en rapport avec elle.

Effets de la chaleur.

Le rôle de la chaleur dans les effets de conductibilité des corps médiocrement conducteurs est très-complexe. Le plus souvent elle a pour résultat de la diminuer en desséchant le corps et en évaporant l'humidité qu'il contient; mais, dans les premiers moments, elle l'augmente en faisant ressortir l'humidité du corps à l'extérieur et en rendant meilleure la conductibilité du liquide; toutefois cette augmentation est bien vite annulée, et l'effet du dessèchement se montre alors d'une manière très-marquée. J'ai fait à cet égard des expériences qui ne peuvent laisser aucun doute; ainsi, ayant pris le morceau d'ébène qui m'avait servi pour mes expériences hygrométriques, je l'ai disposé sur un support isolant de manière à pouvoir subir, à 1 centimètre de distance, l'influence d'une brique rougie au feu. Avant l'action calorifique, la déviation indiquée était de 32 degrés.

Au moment où la brique chaude a été approchée, aucune modification sensible n'a été constatée dans la déviation galvanométrique; mais, au bout d'une ou deux minutes, cette déviation a augmenté, et s'est accrue successivement pendant une demi-heure, en atteignant comme valeur maxima 44 degrés. Après ce temps, elle a commencé à décliner, et cette diminution s'est accrue considérablement quand la brique a été enlevée; elle a pu descendre à 28 degrés au bout d'un quart d'heure et à 20 degrés au bout de quatre heures. Avec les minéraux non métalliques, la chaleur ne semble pas généralement augmenter leur pouvoir conducteur dans les premiers instants; elle le diminue immédiatement, et cela de deux manières différentes, soit en desséchant le corps, soit en augmentant la résistance des particules conductrices qu'il peut renfermer; mais souvent les effets directs de la chaleur sont masqués par une action thermo-électrique qui se développe avec tous les corps et qui à elle seule détermine des courants thermo-électriques, quelquefois très-énergiques chez certains minerais métalliques. Nous aurons occasion d'en parler plus tard. Nous devons cependant ajouter ici que, chez les minerais métalliques, *la chaleur, indépendamment des effets thermo-électriques qu'elle détermine, peut agir d'une manière directement opposée suivant la résistance plus ou moins grande de ces minerais*. S'ils sont très-conducteurs, comme les pyrites de fer, la galène, le mispickel, la phillipsite, les sulfures de cobalt, de nickel, de cuivre, de bismuth, etc., qui ont une conductibilité métallique très-prononcée, la chaleur a pour effet d'*augmenter* leur résistance et de diminuer, par conséquent, l'intensité du courant qui les traverse, comme cela a lieu avec les métaux. Si, au contraire, ils sont très-résistants, comme le cinabre, la stibine, la berthiérite, l'hématite rouge et brune, la chaleur *diminue* leur résistance, et *cet effet se produit encore quand ils sont médiocrement résistants,* mais doués, en outre de leur

conductibilité métallique, d'une certaine conductibilité électrolytique, comme le fer oligiste, le fer magnétique, la blende de zinc, le wolfram, etc. Nous aurons occasion d'entrer dans de plus amples détails à ce sujet dans la seconde Partie de ce travail; mais nous croyons devoir indiquer les résultats de quelques expériences, pour montrer dans quelles proportions se produisent ces effets calorifiques.

Si l'on chauffe à l'une des électrodes un échantillon de fer oligiste traversé par un courant, on trouve que l'intensité augmente, quelle que soit l'électrode que l'on chauffe; or, comme le courant thermo-électrique qui résulte de cet échauffement est dans un sens différent, suivant l'électrode chauffée, il devrait, s'il était seul à agir, n'augmenter l'intensité du courant transmis que pour une seule des électrodes chauffées, et devrait la diminuer pour l'autre. Il faut donc qu'il y ait un effet d'accroissement de conductibilité du minerai sous l'influence de l'accroissement général de sa température et que cet effet l'emporte sur l'action thermo-électrique: c'est en effet ce que l'expérience démontre; car, quand, après avoir chauffé alternativement la pierre aux deux électrodes, on l'a amenée à ne plus produire de courants thermo-électriques et à avoir une température suffisamment uniforme dans ses diverses parties, on reconnaît que l'intensité du courant qui, avec une dérivation galvanométrique de 100 mètres, fournissait à la température normale une déviation de 11 degrés, en déterminait une de 27 degrés à la suite de l'échauffement; et, lorsque la pierre était refroidie, on retrouvait la déviation de 11 degrés primitivement observée. Le wolfram, qui avec une dérivation galvanométrique de 128 kilomètres fournissait avec la même pile une intensité de 67 degrés quand la pierre était froide, en provoquait une de 79 degrés pour l'une des électrodes chauffée, et de 90 degrés pour l'autre électrode. Il en a été de même pour le fer magnétique. Le cinabre et la

stibine, qui ne produisaient à la température normale qu'une intensité de 3 degrés seulement, sans dérivation galvanométrique, en déterminaient une de 10 degrés quand ils étaient chauffés pendant quelques minutes.

Avec les minerais bons conducteurs, tels que la pyrite jaune de fer et la galène, dont la résistance ne dépassait pas, dans les échantillons expérimentés, 300 et 150 mètres de fil télégraphique, la déviation, qui était, à la température normale, de 56 degrés au début et de 59 degrés au bout de cinq minutes pour la galène, est tombée à 56 degrés quand l'échauffement était produit à l'une des électrodes, et à 54 degrés quand l'échauffement était produit à l'autre électrode. Pour la pyrite, la déviation, qui était avant l'échauffement 56 degrés au début, 58 degrés au bout de cinq minutes, est tombée à 55 degrés pour l'échauffement produit à l'une des électrodes et à 54 degrés pour l'échauffement produit à l'autre. Les effets de la chaleur avec ces sortes de minerais sont donc diamétralement opposés à ceux produits avec les minerais résistants, mais dans des proportions beaucoup moindres. Ils diffèrent du reste notablement de ceux déterminés dans celles des pierres non métalliques qui n'ont qu'une conductibilité électrolytique, et les causes en sont tout à fait différentes. Chez les minerais conducteurs, l'affaiblissement de l'intensité électrique provient d'une action analogue à celle effectuée sur les métaux ; chez les autres, il n'est que la conséquence d'un simple desséchement.

Il résulte de ces effets que, dans les expériences que l'on entreprend sur les corps médiocrement conducteurs, on doit faire une grande attention aux conditions de la température dans leurs diverses parties, et examiner avant tout si des effets thermo-électriques ne sont pas développés. On devra également noter le degré de la température ambiante pour faire la part de l'action calorifique dans les expériences comparatives.

La manière dont les minéraux reprennent leur conduc-

tibilité après avoir été chauffés étant assez intéressante à étudier, je vais rapporter une expérience que j'ai suivie avec beaucoup de soin, après avoir soumis pendant un quart d'heure le silex d'Hérouville, dont il a été déjà question, à une étuve chauffée à 160 degrés. Comme je désirais constater la marche du phénomène, la pierre étant encore brûlante, j'ai dû faire chauffer la pierre avec ses électrodes et ses pinces, et, pour la mettre en rapport avec le circuit, je fixais aux pinces deux fils de platine recourbés qui plongeaient dans deux godets remplis de mercure, quand la pierre était mise en place, et les deux godets établissaient la communication. J'ai employé ce moyen de préférence à l'échauffement produit avec la lampe à alcool, afin que toute la pierre fût chauffée uniformément et que des courants thermo-électriques ne vinssent pas troubler les résultats obtenus. L'échantillon de silex était d'ailleurs beaucoup plus fort que ceux employés dans mes expériences ordinaires. Or voici ce que j'ai observé :

En faisant passer le courant à travers le système électrolytique ainsi disposé et alors que la pierre était froide, j'ai obtenu au début une intensité de 75 degrés, qui est devenue de 82 degrés au bout de cinq minutes avec la dérivation galvanométrique de 4 kilomètres. Après un quart d'heure de séjour dans l'étuve, et la dérivation étant retirée, on a obtenu une déviation de 35 degrés, qui a fourni dans les premiers instants de grandes fluctuations, et ce n'est qu'au bout de quinze minutes qu'elle a commencé à prendre une marche ascensionnelle régulière, qui a passé d'abord par les phases suivantes, en observant de cinq en cinq minutes : $17^{\circ},5$; 31 degrés ; 30 degrés ; 45 degrés ; 63 degrés ; 66 degrés ; 75 degrés. Après une heure et demie, elle est devenue de 83 degrés, ce qui a forcé de rétablir la dérivation galvanométrique de 4 kilomètres. On a obtenu alors les déviations suivantes, en observant toutes les demi-heures : zéro ; 7 degrés ; 20 degrés ; 49 degrés ;

59 degrés. On a alors interrompu le courant pour s'occuper du courant de polarisation, qui a fourni une première déviation de 85 degrés, laquelle s'est réduite à 50 degrés au bout d'une demi-heure; à 22 degrés au bout d'une heure; à 10 degrés au bout de deux heures et enfin à zéro au bout de deux heures et demie. On a alors refermé le courant à travers la pierre avec la dérivation de 4 kilomètres. La déviation, après avoir atteint 50 degrés, est retombée à 32 degrés pour revenir à 40 degrés, puis à 57 degrés au bout de cinq minutes, et à 62 degrés au bout de dix minutes, en donnant lieu à un courant, polarisation de 88 degrés au début. L'expérience ayant été suspendue pendant neuf heures, j'ai été étonné de ne trouver, quand j'ai fait de nouveau passer mon courant, qu'une déviation de 42 degrés, qui s'est réduite successivement jusqu'à 13 degrés, et, prévoyant quelque action anormale sur les électrodes, je les ai démontées, essuyées avec soin, ainsi que la pierre. Après les avoir replacées, j'ai pu constater la présence d'un courant local de 30 degrés, qui n'a pas du reste empêché le courant de la pile de fournir une déviation de 64 degrés au début, laquelle est devenue 71 degrés au bout de cinq minutes, et 73 degrés au bout de dix minutes. On a alors porté à la cave la pierre munie de ses électrodes, et, après un séjour de vingt-quatre heures, on a obtenu une intensité de 72 degrés au début, qui a pu atteindre 85 degrés au bout de dix minutes.

J'ai insisté un peu sur cette expérience, car elle justifie certaines appréciations théoriques que je discuterai un peu plus loin.

Effets de la pression.

La pression exercée sur les électrodes aussi bien que sur le corps électrolysé lui-même joue un grand rôle sur la conductibilité de celui-ci quand il est susceptible d'une

certaine compression, comme les bois, les corps mous et pâteux et ceux qui sont réduits à un grand état de division. Chez ces derniers, la compression a pour effet de rapprocher les unes des autres les particules conductrices et d'améliorer leur contact en augmentant l'intimité et l'étendue de leur adhérence; chez les autres, cette action mécanique exerce un effet analogue à celui de la chaleur. Au premier moment, elle augmente d'une manière sensible leur conductibilité en faisant ressortir à l'extérieur l'humidité emprisonnée dans leur masse, comme cela a lieu avec une éponge légèrement imbibée d'eau que l'on presse. En même temps le conducteur humide se trouve acquérir une plus grande continuité. Mais, une fois cette première action produite, les pores du conducteur se trouvant obstrués, l'humidité de l'air ne peut plus pénétrer aussi facilement au centre de sa masse, et sa conductibilité diminue de plus en plus, malgré même une augmentation d'humidité du milieu ambiant. Pour reconnaître cette action, j'ai introduit entre les deux mâchoires d'un fort étau un échantillon de bois compressible, du bois de tilleul par exemple, en ayant soin de le bien isoler de ces mâchoires au moyen de deux lames d'ébonite; cet échantillon étant muni de ses électrodes de platine, je faisais passer le courant à travers le système, avant la compression, pendant qu'on la produisait et après qu'elle avait cessé. La déviation fournie par mon échantillon de tilleul non comprimé était de 43 degrés. Au moment où l'étau a été serré au maximum, cette déviation a pu dépasser 45 degrés, et, lorsqu'on l'a desserré, elle est tombée à 41 degrés, pour revenir à 45 degrés, après un nouveau serrage. En maintenant ce serrage, on a vu la déviation descendre à 43 degrés au bout de quelques instants; puis elle est tombée à 39 degrés, à la suite d'un nouveau desserrage, pour atteindre 42 degrés quand le bois a été de nouveau comprimé. A

partir de ce moment, la compression a été maintenue, et j'ai constaté une diminution successive de la déviation. Après dix-huit heures de compression, et malgré l'exposition du bois à l'air pendant la nuit, la déviation était tombée le matin à 17 degrés. A cette époque de l'expérience, les alternatives de serrage et de desserrage n'entraînaient pas une différence de plus de 1 degré entre les déviations produites. L'épaisseur du bois était réduite d'un tiers.

Effets de la polarisation.

Les corps médiocrement conducteurs, en raison de leur conductibilité électrolytique, sont essentiellement susceptibles de fournir des effets de polarisation, et comme les différents éléments qui concourent au développement de ce phénomène peuvent alors aisément être séparés sans réactions subséquentes, puisque tous ces effets sont produits avec des corps dont la surface est sèche, on peut étudier beaucoup plus complétement qu'avec les liquides le phénomène dans ses effets les plus intimes et à un point de vue dont on ne s'est jusqu'à présent jamais préoccupé. Parmi les corps que j'ai essayés, les minéraux, et en particulier les hydrates de silice naturels, les opales du Mexique, les silicates métalliques, et certains minerais de fer, tels que le fer oligiste et le fer magnétique, sont ceux qui donnent les effets les plus importants et les plus curieux; mais celui que j'ai employé de préférence, en raison de sa constitution simple, est le silex dont j'ai déjà parlé. Il est gris, persillé de noir, et on le rencontre en bandes étroites et horizontales dans les anciennes carrières de pierre calcaire d'Hérouville, près de Caen. C'est un corps qui est, comme on l'a vu, très-hygrométrique, et, de plus, il est dur et susceptible d'un beau poli. Sa densité est 2,56, et sa composition étudiée par M. Damour est la suivante :

Silice................	0,9664 gr
Alumine	0,0048
Oxyde ferrique........	0,0051
Chaux...............	0,0034
Eau et matières volatiles.	0,0200
	0,9997

Pour étudier dans de bonnes conditions les effets fournis par cette pierre, j'ai fait tailler en plaques trois fragments de ce silex, afin d'en avoir toujours un non électrisé qui pût me servir *d'analyseur*. Ces plaques avaient, comme on l'a vu, 4 centimètres de longueur, 25 millimètres de largeur et 5 millimètres d'épaisseur. Malgré leurs petites dimensions, ces plaques étaient tellement conductrices, que j'étais obligé, pour obtenir des déviations convenables, d'interposer entre les deux bouts du fil du galvanomètre une dérivation de 4 kilomètres de résistance, et, dans ces conditions, j'obtenais encore, par des temps modérément humides, des déviations variant de 70 à 80 degrés, et les courants de polarisation résultants atteignaient, sans la dérivation, une intensité de 86 degrés qui, en raison de la grande résistance de mon galvanomètre, se maintenait quelques instants, et décroissait tellement lentement que j'en retrouvais encore les traces au bout de plusieurs heures et même de plusieurs jours, si le passage du courant à travers la pierre avait duré longtemps. Dans de pareilles conditions, j'avais donc la possibilité d'étudier facilement la polarisation électrique, et d'en disséquer en quelque sorte les effets. Or voici les conclusions auxquelles m'ont conduit de nombreuses expériences faites pendant deux ans, et répétées chacune un grand nombre de fois.

1° *La polarisation augmente avec l'intensité et la durée du courant qui la provoque, et ses effets sont d'autant plus caractérisés que les électrodes ont une moindre surface.* Pour une première électrisation de trente-deux

secondes du silex dont il a été question précédemment, le courant de polarisation a eu une durée de treize minutes un quart. Pour une électrisation de dix minutes, et avec une intensité du courant de la pile représentée par 69 degrés au début et 71 degrés au bout de dix minutes, le courant de polarisation en question, qui était de 86 degrés au début, a mis vingt-cinq minutes avant de disparaître, et a passé par les phases suivantes, en observant toutes les cinq minutes : 86 degrés, 54 degrés, 24 degrés, 11 degrés, 7 degrés, zéro. Avec une humidité plus grande de la pierre, le courant de la pile a pu atteindre au bout de dix minutes une intensité de 86 degrés; le courant de polarisation a eu au début une intensité de 89 degrés et ne s'est évanoui qu'au bout de quatre heures et demie, en passant par les phases suivantes, observées d'abord toutes les cinq minutes : 89 degrés, 65 degrés, 43 degrés, 34 degrés, 28 degrés, 24 degrés, 21 degrés, 18 degrés, 17 degrés, 16 degrés, 15 degrés, 14 $\frac{1}{4}$ degrés, 14 degrés, 13 $\frac{1}{4}$ degrés, 13 degrés, 12 $\frac{1}{2}$ degrés, 12 degrés, 11 $\frac{1}{2}$ degrés, 11 degrés, 10 $\frac{1}{2}$ degrés, 10 degrés, 10 degrés, 9 $\frac{3}{4}$ degrés, 9 $\frac{1}{4}$ degrés, 9 degrés, 8 $\frac{3}{4}$ degrés, 8 $\frac{1}{2}$ degrés. Au bout de trois heures dix minutes cette déviation n'est tombée qu'à 6 degrés; au bout de trois heures quarante minutes, elle était encore de 5 $\frac{1}{2}$ degrés, et elle n'est devenue nulle qu'au bout de quatre heures et demie.

Ces diverses expériences démontrent bien l'influence de la durée et de l'intensité du courant principal sur l'intensité et la durée du courant de polarisation, mais cette influence varie encore suivant le nombre de fois que l'on fait passer le courant principal à travers la pierre, et suivant que ces passages se sont produits dans le même sens ou en sens contraire. Si l'on effectue dans un même sens un certain nombre de fermetures du courant principal ayant une même durée, et qu'avant chaque expérience on laisse évanouir les courants de polarisation, on trouve que la durée

de ces courants de polarisation augmente avec le nombre de fermetures du courant principal. Ainsi, pour trois fermetures de trente-deux secondes chacune, j'ai obtenu les résultats suivants :

	Intensité du courant principal.	Courant de polarisation.	Durée du courant de polarisation.
1°	64°	55°	13ᵐ,15ˢ
2°	62	60	22,40
3°	60	62	29,10

On remarquera, d'un autre côté, que l'intensité du courant de polarisation augmente également à chaque fermeture, en même temps que celle du courant principal diminue. Cette diminution, toutefois, n'a pas toujours lieu, comme on le verra plus tard. Quand les fermetures du courant principal se succèdent avec des inversions successives, la durée des courants de polarisation et leur intensité diminuent, surtout lorsque, avant chaque inversion, on ne laisse pas au courant qui a précédé le temps de disparaître. Ainsi, si l'on ferme 6 fois de suite à travers le silex expérimenté le courant principal dans le même sens, et que chaque fermeture dure cinq minutes, on trouve, si la pierre n'a pas été précédemment électrisée, un courant de polarisation qui, pour une intensité du courant principal de 86 degrés, atteint une intensité de 88 degrés au début et de 83 degrés au bout de cinq minutes. Or le courant de polarisation déterminé après six inversions successives du même courant principal, inversions ayant une même durée de cinq minutes chacune, a fourni une déviation de 85 degrés au début et de 66 degrés au bout de cinq minutes.

Les expériences pour la démonstration de l'influence exercée par les dimensions des électrodes sur l'énergie de la polarisation sont très-délicates, en ce qu'il faut que l'intensité du courant principal et la distance respective des

électrodes restent toujours constantes ; et, comme il est difficile de faire varier l'intensité d'un courant qui traverse des résistances aussi considérables que celles des pierres avec un rhéostat ordinaire, on est forcé d'employer des moyens indirects pour constater cette influence. On verra plus loin comment j'y suis parvenu pour le cas dont je m'occupe en ce moment.

2° *Le phénomène de la polarisation se produit d'une manière double, c'est-à-dire sur les deux électrodes et sur les deux parties du corps électrolysé en contact avec elles ;* de telle sorte que le courant principal crée, par suite de sa circulation à travers un système électrolytique, deux générateurs électriques *distincts* qui sont susceptibles de produire isolément des courants de polarisation.

Avec le silex dont nous avons parlé, l'expérience est facile à faire ; il suffit, après qu'on a laissé circuler pendant quelques minutes le courant à travers la pierre, de retirer les électrodes, de les placer sur une pierre de la même nature non électrisée, et de les mettre en rapport avec le galvanomètre ; on recueille alors un courant plus ou moins énergique suivant les conditions de l'expérience et le temps de l'électrisation. Pour constater le courant de la pierre, on enveloppe les parties sur lesquelles les électrodes étaient appliquées, avec des lames neuves et bien flambées, et l'on retrouve un nouveau courant dont l'intensité dépend encore des conditions de l'expérience. Ce qui est curieux dans ces effets, et ce qu'on ne rencontre pas quand on fait les expériences avec des liquides, c'est qu'on peut manier ces électrodes et la pierre pendant un certain temps sans en détruire les propriétés excitatrices, et elles peuvent même rester pendant longtemps séparées sans perdre ces propriétés. Ce temps, du reste, dépend de la durée de la fermeture du courant polarisateur.

3° *Il est rare que les courants de polarisation fournis par les électrodes et le conducteur électrolysé aient la même*

intensité, et la prédominance de l'un de ces courants sur l'autre dépend du temps de l'électrisation du système électrolytique, et de la nature du corps électrolysé. Si le corps n'a pas une conductibilité propre bien prononcée, comme le silex dont il a été question, le courant de polarisation fourni par les électrodes est, pour une fermeture du courant principal de peu de durée (cinq ou dix minutes), de beaucoup supérieur à celui de la pierre; mais l'inverse a lieu si le courant principal a été fermé pendant longtemps, une demi-heure par exemple, ou si l'on a effectué un grand nombre d'expériences de suite et dans le même sens. Avec une pierre qui possède, en outre de la conductibilité électrolytique, une conductibilité métallique, comme le fer oligiste par exemple, il n'en est plus de même, et c'est le courant de la pierre qui l'emporte de beaucoup sur le courant des électrodes; encore faut-il, pour constater ce dernier, avoir recours à un conducteur intermédiaire, ayant une conductibilité fortement électrolytique, comme le silex d'Hérouville ou simplement de l'eau distillée.

4° *Le courant de polarisation fourni par les électrodes est dû évidemment à l'action des gaz condensés;* car, pour obtenir révélation de ce courant, il faut réunir les deux électrodes qui ont servi à l'électrisation de la pierre par un corps jouissant d'une conductibilité électrolytique marquée, soit un second silex, soit un liquide quelconque non électrisé. Si l'on réunit ces électrodes par une lame métallique ou un corps jouissant d'une conductibilité métallique prononcée, comme le fer oligiste dont il a été question, aucun courant n'est produit.

5° *Le courant de polarisation fourni par le corps électrolysé a une origine plus complexe; il peut provenir soit d'une condensation de gaz effectuée sur celles des particules du corps qui jouissent d'une conductibilité propre, soit d'une polarisation électrostatique qu'auraient acquises, sous l'influence d'une condensation électrique*

opérée par les électrodes, ces différentes particules; d'où résulterait un courant de décharge analogue à celui produit par un condensateur dont on réunirait les armatures; et, comme la charge électrique, en raison de la médiocre conductibilité du corps, éprouve de la difficulté à pénétrer et à se déplacer à l'intérieur de sa masse, on conçoit qu'il lui faille un temps assez long pour fournir une polarisation complète des particules qui composent cette masse, et pour pouvoir s'annuler elle-même quand on lui ouvre une voie métallique pour s'écouler. De là la durée relativement considérable de ce courant de décharge, qui joue alors le même rôle que le courant de polarisation. Il est probable que cet effet électrostatique réagit simultanément avec l'action électrolytique déterminée par les particules conductrices, lesquelles jouent alors le rôle d'électrodes intermédiaires, et cet effet peut être plus ou moins caractérisé suivant les conditions du corps électrolysé. Ce qui est certain, c'est que tous ces effets sont d'autant plus énergiques que la pierre est plus humide.

On peut, par une expérience bien simple, constater la prédominance de l'un ou de l'autre des courants fournis par les électrodes et la pierre. Il suffit, en effet, après l'électrolysation, de changer bout pour bout la position de la pierre par rapport aux électrodes. Ainsi, en faisant cette opération avec le silex d'Hérouville, j'ai trouvé, après une électrisation de dix minutes, que le courant de polarisation, qui était de 87 degrés, tombait à 20 degrés après le changement de position de la pierre; mais la déviation restait dans le même sens, c'est-à-dire dans le sens du courant des électrodes. Avec une électrisation de la pierre prolongée pendant une demi-heure, il n'en a plus été de même, et l'on a obtenu, après la permutation, une déviation de 15 degrés en sens opposé de la première déviation. En substituant au silex une lame de fer magnétique, le courant de polarisation qui, après une électrisation de dix minutes, four-

nissait une déviation de 25 degrés en sens opposé du courant transmis, en provoquait une de 15 degrés dans un sens contraire, quand on est venu à intervertir la position de la pierre. Ces interversions du sens de la pierre et la superposition de polarités contraires ne détruisent pas du reste le pouvoir excitateur des électrodes et de la pierre, car, en replaçant celle-ci dans sa position primitive, on obtient des courants peu différents de ce qu'ils auraient été si l'on eût laissé la pierre en repos.

6° *La part que prend chacune des deux électrodes dans la création du courant de polarisation est loin d'être la même; l'action est infiniment plus énergique à l'électrode positive qu'à l'électrode négative, et pourtant l'action simultanée des deux électrodes donne au phénomène un développement bien supérieur à celui qui résulterait de leurs actions individuelles simplement additionnées.* Cette différence d'action varie avec la durée de la fermeture du courant principal, et elle est d'autant plus grande que cette durée est plus longue. Toutefois, elle ne porte guère que sur l'électrode positive, car à l'électrode négative l'effet de polarisation atteint bien vite un maximum qu'il dépasse rarement. Ainsi, si, après avoir électrisé pendant dix minutes le silex dont il a été question, on prend l'électrode positive et on la place sur un second silex non électrisé, en prenant une lame de platine neuve pour seconde électrode, on trouve un courant représenté par 10 degrés. Or, l'électrode négative étant substituée à l'électrode positive, le courant n'a plus été que de 3 degrés, et pourtant les deux électrodes combinées fournissaient un courant de 42 degrés. En répétant la même expérience, après une électrisation de la pierre de vingt minutes, le courant développé par l'électrode positive a été de 35 degrés, celui produit par l'électrode négative de 4 degrés, et les deux électrodes agissant simultanément ont fourni un courant de 61 degrés.

Cette action différente des deux électrodes dans la production des courants de polarisation m'a permis de constater facilement l'influence de la grandeur des électrodes sur l'intensité des courants de polarisation développés. En effet, en prenant comme électrodes d'un milieu inégalement humidifié deux lames de zinc de surface très-inégale, je pouvais créer deux courants locaux provenant, soit de l'inégale surface des électrodes, soit de l'inégale humidité du milieu interposé; et, en faisant traverser ce milieu par le courant d'une pile, j'obtenais, en renversant le sens de ce courant, des déviations plus ou moins grandes suivant que ces courants locaux marchaient dans le même sens ou en sens contraire du courant de la pile. Par la même raison, les courants de polarisation résultants devaient être plus ou moins énergiques, mais dans un sens contraire. Or l'expérience m'a toujours démontré que les courants de polarisation, produits en sens contraire du courant local, *s'évanouissaient beaucoup moins vite quand la petite lame était positive que quand elle était négative.* Ainsi, alors que ce courant dans ce dernier cas passe de — 65° à + 50° en cinq minutes, il ne tombe dans le premier cas que de — 66° à — 40° dans le même laps de temps. Comme c'est l'électrode positive qui, ainsi qu'on l'a vu précédemment, détermine l'effet de polarisation, on peut en conclure que cet effet est plus considérable quand les électrodes sont de petite surface que quand elles sont de grande surface. (*Voir* ma Note à ce sujet dans les *Comptes rendus* du 3 juillet 1876.)

7° *La faculté que possèdent les électrodes de fournir un courant de polarisation après avoir été électrisées par l'intermédiaire d'une pierre, se conserve, comme je l'ai déjà dit, longtemps, et n'est pas détruite par l'essuyage, comme cela a lieu quand elles ont servi à l'électrolysation d'un liquide; mais, si l'on vient à les mouiller, cet essuyage les dépolarise aussi bien que si on les eût flambées à la*

lampe à alcool, du moins si l'on prend pour révéler leur état électrique un silex non électrisé.

On pourrait peut être rendre compte de cet effet dans le cas d'un électrolyte liquide, en admettant que, les gaz condensés sur les électrodes se trouvant absorbés au moment où l'on enlève celles-ci du liquide, et cela par suite de leur réaction sur la couche liquide qui recouvre les lames, il résulte de cette absorption non-seulement une polarisation de ces lames, mais encore *la formation d'un courant local dont chacune des lames elles-mêmes constitue la partie métallique du circuit, et, comme cette partie métallique a une résistance pour ainsi dire nulle, ce courant local doit bien vite absorber les gaz condensés*; de sorte que, à la suite de l'essuyage, les lames placées sur un silex relativement peu conducteur ne peuvent provoquer aucun courant de polarisation sensible. Dans le cas, au contraire, où l'électrolyte est constituée par une pierre relativement sèche, les gaz condensés sur les électrodes s'y maintiennent après l'enlèvement de celles-ci, puisque aucun courant local ne peut les épuiser, et ce n'est que quand on place ces lames dans les conditions décrites précédemment, c'est-à-dire quand on les a mouillées, que leur dépolarisation peut être accomplie d'une manière complète.

8° *Si l'on applique sur une pierre non électrisée des électrodes de platine plongées pendant longtemps dans les gaz oxygène et hydrogène, ou si l'on insuffle autour d'elles des jets de ces deux gaz, on n'obtient aucun courant*; d'où l'on peut conclure que le phénomène de la polarisation ne peut être assimilé complétement à celui d'une pile à gaz, comme on l'admet généralement. D'un autre côté, si l'on électrise séparément les électrodes au moyen d'une machine de Ruhmkorff, en en faisant les deux armures d'un condensateur, et qu'on les applique ensuite sur la pierre, on n'obtient pas davantage de courant; et l'on peut en conclure que le phénomène de la polarisation

n'est pas dû non plus exclusivement à une polarisation électrostatique. Il faut donc, pour que ce phénomène se produise, que le système constituant l'électrolyte *soit à la fois électrisé et disposé de manière à avoir sur ses électrodes des gaz condensés*. Dans ces conditions, c'est l'action électrique qui détermine l'action chimique, et c'est ensuite que réagit cette dernière. Toutefois, si l'on considère que c'est l'électrode où se dégage l'oxygène qui prend la plus grande part au phénomène, et que cet oxygène est alors plus ou moins ozoné, on pourrait peut-être admettre que c'est la formation de l'ozone qui développerait les effets de la polarisation. Mais l'ozone n'agit puissamment que parce qu'il est électrisé, ce qui revient toujours à admettre, pour cause déterminante du phénomène, l'électrisation préventive des électrodes et des gaz qui s'y trouvent condensés. Pour moi, je ne serais pas éloigné d'admettre que l'action électrique préventive qui détermine chez les minéraux les effets de polarisation si énergiques que l'on y constate serait du genre de celle qui provoque pour la lumière les effets de fluorescence et de phosphorescence, et je croirais que les corps ayant subi l'électrisation pendant quelque temps seraient susceptibles de conserver, eu égard aux actions d'affinité moléculaire qu'ils pourraient exercer ultérieurement, *une certaine propriété électrique réflexe, qui continuerait l'action électrique primitive et qui pourrait être modifiée suivant la nature de ces corps*. Ce serait en quelque sorte une force d'amorcement analogue à celle qui, d'après la théorie de Volta, résulterait du contact physique des corps entre eux.

9° Il résulte du passage d'un courant à travers les corps médiocrement conducteurs une polarisation telle des molécules qui les composent, qu'*après même que tout courant de polarisation a disparu, son action se retrouve encore dans les effets électriques qui succèdent*. Ainsi, quand on produit, à travers un électrolyte du genre de ceux

dont je parle, une série de fermetures du courant principal dans le même sens, et qu'on attend, avant de les effectuer, que les courants de polarisation qui sont successivement déterminés soient annulés, on trouve, comme on l'a déjà vu, page 229, que la durée de ces courants et leur énergie sont d'autant plus grandes que le nombre des courants transmis est lui-même plus grand. Bien plus même, si à la suite de plusieurs fermetures successives du courant électrolyseur (fermetures qu'on a assez espacées pour laisser toujours aux courants de polarisation le temps de s'évanouir), on enlève la communication de la pierre avec le galvanomètre pour la rétablir quelques instants après, on obtient une nouvelle déviation, qui ne tarde pas, il est vrai, à s'évanouir, mais qui semble montrer que les polarités rémanentes à l'intérieur du corps électrolysé, en réagissant sur les parties superficielles de la pierre déchargées les premières, fournissent pendant un certain temps de nouvelles charges, jusqu'à ce qu'elles se trouvent enfin complétement épuisées. J'ai pu obtenir ainsi jusqu'à cinq décharges successives, en ne fermant le circuit que toutes les heures et en le maintenant fermé, chaque fois, jusqu'à l'entière disparition de ces courants de décharge. Du reste, j'ai pu mettre hors de doute l'existence de ces polarités rémanentes au moyen de l'électromètre si sensible de M. Lippmann, qui a accusé une différence de tension électrique aux deux extrémités de mon silex, alors qu'aucun courant de polarisation n'était révélé par mon galvanomètre.

10° *Si, après avoir fait passer pendant un temps assez long un courant à travers un électrolyte, on vient à le faire passer en sens contraire pendant un temps beaucoup plus court, le courant de polarisation qui se trouve constaté à la suite de cette seconde électrisation, correspond au dernier sens du courant principal qui a traversé l'électrolyte; mais il ne dure pas, et au bout de quelques instants*

il disparaît pour faire place à un autre de sens inverse qui correspond à la première électrisation de l'électrolyte. Cet effet est général pour tous les électrolytes constitués par des corps simplement humides, et même par des liquides ne produisant que des gaz à la suite de l'électrolysation; mais ils sont beaucoup plus distincts et plus faciles à analyser avec le silex dont il a été question. En étudiant séparément les courants produits dans ce cas par les électrodes et la pierre, on reconnaît, du moins après un temps d'électrisation suffisant, que *le courant de polarisation constaté en premier lieu est déterminé par les électrodes, et* que *le second provient du corps électrolysé lui-même;* d'où il résulte que deux polarités électriques contraires peuvent se développer l'une à côté de l'autre sans s'annuler réciproquement.

Si l'on se reporte aux déductions formulées précédemment, ces effets peuvent s'expliquer assez facilement. En effet, le premier courant principal agissant pendant un temps relativement long aura polarisé non-seulement les électrodes qui reçoivent toujours le premier effet, mais encore les particules conductrices de l'électrolyte qui, à elles seules, peuvent, comme on l'a vu, provoquer un courant assez énergique. Lorsque le second courant principal traverse l'électrolyte en sens inverse, son action se porte d'abord sur les électrodes qui se trouvent alors dépolarisées facilement en raison de leur bonne conductibilité et de la combinaison immédiate des éléments gazeux qui sont alors mis en présence, puis elle constitue électriquement ces électrodes d'une manière en rapport avec la direction de ce courant. Comme celui-ci ne dure pas assez longtemps pour que les effets qu'il provoque pénètrent profondément à l'intérieur de l'électrolyte, les premiers effets subsistent, et cela d'autant plus facilement que les polarités alors communiquées aux particules conductrices se trouvent être en sens contraire de ce qu'elles devraient être pour que les gaz

condensés sur elles puissent entrer en combinaison. Leur action se trouve donc momentanément paralysée, et ne peut devenir efficace que quand les effets de polarisation dus à la seconde électrolysation se sont évanouis.

Avec les idées qu'on se fait généralement de la conductibilité des liquides, l'explication que nous venons de donner de ces phénomènes d'inversion du courant de polarisation pourrait paraître insuffisante pour le cas des électrolytes liquides; car il faudrait admettre que ceux-ci auraient, en dehors de leur conductibilité électrolytique, *une conductibilité propre* qui permettrait à celles des particules liquides non décomposées de prendre une polarité électrique non susceptible de provoquer leur décomposition. On a souvent discuté cette question de la conductibilité propre des liquides, et plusieurs expériences de MM. Faraday, Masson et Foucault semblent même la démontrer; cependant les physiciens en général ne l'admettent pas. Quant à nous, nous ne serions pas étonné de son existence, et ce qui viendrait à l'appui de l'explication que nous avons donnée précédemment, c'est que, d'après des expériences déjà anciennes, un électrolyte composé d'un même liquide séparé en deux parties par une cloison poreuse est électrisé différemment dans chacun des compartiments, après un certain temps de circulation du courant électrolyseur.

11° Quand le corps médiocrement conducteur traversé par un courant ne jouit pas d'une conductibilité électrolytique bien caractérisée, il se produit des effets qui ne sont autres que ceux résultant de l'*électrification* du corps lui-même. Ainsi l'on obtient dès le début une déviation galvanométrique plus ou moins marquée, qui n'est que le résultat d'un courant de charge dû à la condensation; puis ce courant diminue d'intensité à mesure que la charge se rapproche de l'état statique, c'est-à-dire à mesure que la tension électrique développée sur le corps électrisé se

rapproche de celle de la pile, et il ne subsiste plus qu'un faible courant dû à la conductibilité *électrotonique* des molécules du corps électrisé, et qui n'est perceptible qu'avec un système galvanométrique à réflexion. Dans ces conditions, et avec les petites électrodes employées, on ne peut obtenir qu'un courant de polarisation ou de décharge à peine appréciable. Comme les effets produits par la conductibilité électrotonique s'effectuent exactement dans le même sens que les effets électrolytiques, il est bien difficile de les distinguer dans les corps qui sont un peu humides.

12° Les conséquences ordinaires des effets de la polarisation sont, comme on le sait, l'affaiblissement successif du courant que l'on transmet; cependant, avec les corps médiocrement conducteurs de la nature du silex employé dans mes diverses expériences, il n'en est pas toujours ainsi, et, *lorsque l'humidité est suffisante, le courant en question augmente toujours d'intensité avec la durée de la fermeture du circuit. Quand, au contraire, le corps est très-peu humide, il s'affaiblit rapidement, et peut même s'annuler au bout d'un temps très-court avec certaines pierres poreuses. D'autres fois, on remarque que le courant augmente d'énergie quand il traverse le corps médiocrement conducteur dans une certaine direction et diminue pour la direction opposée.* Ces derniers effets proviennent quelquefois de courants locaux qui tendent à se développer au sein de la pierre, mais on y retrouve le plus souvent les effets d'une polarité électrostatique différente des diverses parties qui la composent, et qui se développe quelquefois à la suite d'inversions successives du courant. Certaines pierres, entre autres le quartz résinite et l'agate sardoine, présentent ces effets d'une manière très-marquée. Ainsi l'agate sardoine qui, avec le courant de ma pile de douze éléments, fournissait, pour une certaine direction du courant, une déviation de 31 de-

grés au bout d'une minute et de 33 degrés au bout de dix minutes, en produisait une de 31 degrés au bout d'une minute et de 27 degrés au bout de dix minutes avec le courant dirigé en sens inverse. Le quartz résinite, déterminant avec le courant dirigé d'une certaine manière des déviations de 40 degrés au bout d'une minute et de 46 degrés dix minutes après, en produisait, avec la direction opposée du courant, de 60 degrés au bout d'une minute et de 39 degrés dix minutes après. Enfin notre silex si souvent expérimenté, après avoir provoqué avec le courant dirigé dans un certain sens des déviations de 60 degrés au début et de 60 degrés au bout de cinq minutes, en déterminait de 51 degrés au début et de 64 degrés cinq minutes après, avec le courant dirigé en sens contraire, et cette différence s'accentuait à mesure que les inversions du courant se multipliaient, si bien que, après quatre inversions, les déviations correspondant au premier sens du courant étaient 63 degrés et 50 degrés et celles correspondant au second sens étaient 66 degrés et 66 $\frac{1}{2}$ degrés.

L'accroissement et la diminution d'intensité du courant avec la durée de fermeture du circuit méritent de fixer l'attention, car ces effets contraires semblent provenir de plusieurs actions physiques qui sont assez difficiles à bien préciser dans les différents cas. Parlons d'abord du phénomène de l'accroissement du courant, qui est le plus curieux et qui se produit, comme on l'a vu, quand la pierre est relativement humide. Ce phénomène dépend non-seulement des conditions de la pierre, mais encore des dimensions des électrodes. Quand celles-ci sont un peu grandes, l'accroissement n'est pas très-considérable, et le plus souvent il n'est que de quelques degrés ; mais quand les électrodes sont très-petites, il s'effectue dans des proportions énormes. Ainsi des électrodes présentant chacune une surface de 16 millimètres carrés, ayant provoqué au début une déviation de

24 degrés, en ont fourni une de 55 degrés au bout de cinq minutes, une autre de 64 degrés au bout de dix minutes, et enfin une autre de 65 degrés au bout de quinze minutes, en donnant lieu à un courant de polarisation de 80 degrés, qui s'est réduit à 42 degrés au bout de cinq minutes. Si l'on se rappelle que, dans les transmissions électriques ordinaires sur des circuits soumis à des effets d'induction à leur extrémité en rapport avec la pile, la propagation électrique à travers le fil ne commence que quand ces effets d'induction sont complétement effectués, et qu'il en résulte par conséquent un accroissement considérable dans la durée de la période variable de la propagation électrique; si l'on considère d'un autre côté que, dans les transmissions électriques à travers les corps médiocrement conducteurs, un effet de ce genre doit se produire, puisque les électrodes, en polarisant les différentes particules de la matière, jouent le rôle d'inducteurs, on pourra peut-être trouver dans ces réactions une explication de l'accroissement de l'intensité électrique dont nous parlons en ce moment. En effet, avec des corps aussi peu conducteurs que les pierres, il faut un temps assez long pour que l'action électrique puisse assez pénétrer toute la masse pour que les parties internes se trouvent complétement polarisées et soient en état de participer à la conduction générale du courant, et ce temps doit être naturellement d'autant plus long que l'épaisseur de la pierre est plus grande et que les centres d'induction, où l'action électrique se manifeste directement sur les particules de la pierre, sont moins développés. D'après cette manière de voir, les conditions d'humidité que la pierre doit avoir pour fournir l'accroissement dont il vient d'être question n'interviendraient que par la facilité plus grande qui serait alors donnée à l'action électrique pour faire participer toute la masse du corps à la propagation du courant. Or, avec un renforcement aussi prononcé de l'intensité du courant, on peut

comprendre que l'affaiblissement résultant des effets de polarisation puisse se trouver complétement masqué.

Les effets de décroissement d'intensité du courant transmis par les pierres quand elles sont peu humides peut s'expliquer soit par la non-participation des parties internes de la pierre à la conduction générale du courant, soit par l'insuffisance de la conductibilité électrolytique qui résulterait de la transformation, sous l'influence du courant, de la légère couche humide qui tapisse les pores de la pierre dans ses éléments gazeux. Dans ces conditions, la conduction ne se fait guère que par la partie superficielle du corps électrolysé, et alors les effets de polarisation, quoique plus faibles que dans le cas précédent, réagissent conjointement avec l'épuisement de la conductibilité électrolytique pour diminuer l'intensité du courant. La polarisation électrostatique doit d'ailleurs s'effectuer alors plus difficilement, comme le démontrent les expériences faites sur les diélectriques, corps dont la capacité électrostatique est d'autant moindre que leur résistance est plus grande.

Pour moi, les effets produits par le passage d'un courant à travers les corps médiocrement conducteurs, de la nature de ceux dont nous parlons, sont de même ordre que ceux qui accompagnent les transmissions électriques sur un câble sous-marin immergé. Dans ces transmissions en effet, l'intensité du courant passe par une période variable très-longue, et d'autant plus longue que l'enveloppe isolante est moins résistante; et, pendant toute cette durée de la période variable, le courant augmente successivement d'intensité jusqu'à ce que, l'induction électrostatique s'étant complétement effectuée, la propagation ait pu atteindre sur le fil sa période permanente. Or, au point de vue où nous nous plaçons, le fil du conducteur sous-marin est représenté dans nos expériences par la couche superficielle du corps électrolysé qui est la plus humide, et l'en-

veloppe isolante dudit câble par les parties internes du même corps électrolysé qui fournissent au courant, comme le diélectrique, une voie pour se dériver, ce qui constitue par le fait l'induction électrostatique. La seule différence qui pourrait exister entre ces deux sortes de transmissions, c'est qu'avec les câbles la partie dérivée du courant entraîne l'affaiblissement de l'intensité électrique au bout de la ligne, parce qu'elle n'y est pas recueillie, tandis que dans nos expériences cette partie dérivée la renforce en se joignant à la partie du courant la plus directement transmise.

Ce qui semblerait venir à l'appui de l'explication que nous venons de donner, c'est que cette faculté du courant d'augmenter ou de diminuer d'intensité, suivant l'état d'humidité de la pierre qu'il traverse, *est dans un rapport intime avec la tension de la source électrique employée.* Si cette tension est faible, le courant ne pénètre pas suffisamment la matière, et la conduction, se faisant surtout par la partie superficielle, se trouve dans les conditions du second cas que nous avons signalé. Quand, au contraire, cette tension est considérable, toute la masse de la matière prend part successivement à la conduction, comme dans le premier cas que nous avons étudié, et le courant augmente d'intensité malgré les effets de polarisation, qui cependant sont alors plus énergiques. Ainsi, tandis que le courant d'un seul élément de Daniell produit, en traversant le silex dont j'ai parlé, une déviation qui tombe de 30 à 16 degrés en cinq minutes, en donnant lieu à un courant de polarisation de (85°-14°), une pile de douze éléments Leclanché traversant cette même pierre, un moment après, a fourni, avec la dérivation de 4 kilomètres interposée entre les deux extrémités du fil du galvanomètre, une déviation de 77 degrés, qui est devenue 79 degrés cinq minutes après, avec un courant de polarisation de (90°-80°), lequel n'est tombé qu'à 52 degrés au bout de cinq minutes.

Les mêmes observations s'appliquent du reste aux électrolytes constitués par des liquides. Quand ceux-ci sont très-résistants, comme l'eau distillée, le courant augmente d'intensité; quand ils sont peu résistants, comme de l'eau de fontaine, l'intensité électrique diminue, parce qu'alors les effets de polarisation prédominent.

13° L'action électrique exercée sur les courants successivement transmis à travers un corps médiocrement conducteur de la nature du silex expérimenté varie encore suivant les conditions d'humidité de ce corps et le sens dans lequel se succèdent les courants. *Si la pierre est humide et que les fermetures du courant s'effectuent dans le même sens à des intervalles réguliers et peu distants les uns des autres, le courant ne semble pas changer sensiblement d'intensité;* il semblerait même au contraire augmenter un peu, comme s'il était resté constamment fermé. Ainsi le courant passant à travers mon silex ayant fourni au début une déviation de 85 degrés, cette déviation est devenue au bout de cinq minutes 86 degrés; le courant ayant été alors interrompu pendant une minute et demie, son intensité n'est tombée qu'à 85 $\frac{1}{2}$ degrés quand le circuit a été de nouveau fermé, et, en opérant de la même manière à six reprises différentes, distantes les unes des autres de cinq minutes, j'ai toujours trouvé, au moment des fermetures du circuit, 86 degrés. Le courant de polarisation, après ces six fermetures, était de 88 degrés et n'était tombé qu'à 83 degrés au bout de cinq minutes et à 64 degrés au bout de dix minutes.

Quand la pierre est plus sèche, il est loin d'en être ainsi, et *l'intensité du courant diminue à chaque nouvelle fermeture du courant, comme elle aurait du reste diminué si le courant eût circulé d'une manière continue.* Ces effets se comprennent du reste aisément d'après la théorie que nous avons discutée précédemment. Les effets de polarisation sont alors complétement masqués par les conditions de conductibilité de la pierre.

Si l'on étudie maintenant les effets résultant d'inversions successives du courant, après une durée de fermeture de cinq minutes, on retrouve encore des différences considérables suivant l'état d'humidité de la pierre. *Quand celle-ci est humide, l'inversion du courant a pour effet d'affaiblir son intensité d'une manière marquée à la première inversion, mais cet affaiblissement diminue à la seconde inversion et à la troisième, et, après un certain nombre de ces inversions, le courant reste à peu près de même intensité quelle que soit sa direction.* Voici, du reste, des expériences faites avec deux échantillons différents de pierre qui démontrent ce fait de la manière la plus évidente :

	Courants négatifs.					Courants positifs.			
	Au début.		5m après.			Au début.		5m après.	
	I.	II.	I.	II.		I.	II.	I.	II.
1°..	76°	82°	78°	83° $\frac{1}{4}$	2°..	68°	79°	76°	82°
3°..	75	81	77	83 $\frac{1}{4}$	4°..	73	80	76	82
5°..	76	82	77	83	6°..	75	81	76	82

Le courant de polarisation était au début 85 degrés et 66 degrés au bout de cinq minutes.

Ces effets n'ont, du reste, rien qui puisse surprendre, si l'on considère que, pour obtenir, au moment des inversions, la dérivation du courant par les parties internes de la pierre, il faut que la polarisation électrostatique rémanente des particules soit renversée, ce qui exige un certain temps, et entraîne par conséquent un affaiblissement du courant par rapport à celui de sens contraire qui a précédé ; mais, comme les polarités successivement développées se maintiennent les unes au-dessus des autres, comme on l'a vu précédemment, elles se retrouvent aux secondes et aux troisièmes inversions, et rendent moins longs et moins difficiles les changements des polarités qui se trouvent bientôt dans les mêmes conditions pour les deux sens du courant. Dès lors

il n'y a plus de raison pour que le courant ne conserve pas la même intensité dans une direction ou dans l'autre. Ici encore les effets de polarisation sont primés par l'action conductrice; mais nous allons voir qu'il n'en sera pas ainsi avec les pierres peu humides.

Quand la pierre est relativement peu humide, il arrive le plus souvent, comme je l'ai déjà dit, que des courants locaux se produisent, et alors l'intensité du courant est plus grande pour un sens du courant que pour l'autre; mais *chaque inversion a pour effet de renforcer au début l'intensité du courant,* parce qu'alors le courant de polarisation résultant de l'électrisation qui a précédé se trouve joindre son action à celle du nouveau courant transmis; toutefois, cette intensité ne tarde pas à s'affaiblir, parce que la conductibilité de la pierre est insuffisante, et, à chaque inversion nouvelle, on constate une nouvelle diminution, comme on peut le remarquer dans les expériences suivantes, faites avec un silex assez sec pour nécessiter une dérivation galvanométrique de 8 kilomètres au lieu de 4.

	Courants négatifs.			Courants positifs.	
	Au début.	5m après.		Au début.	5m après.
1°.......	35°	34°	2°.......	45°	43°
3°.......	36	30	4°.......	45	51
5°.......	37	27	6°.......	52	56
7°.......	38	25	8°.......	61	62

On remarquera que les déviations au début qui correspondent aux différentes expériences vont toujours en augmentant, et que les déviations au bout de cinq minutes vont en s'affaiblissant successivement dans la série impaire correspondant à la première expérience, et vont en augmentant dans la série paire. Or ces deux particularités montrent, d'un côté, l'influence des effets de polarisation dont nous avons parlé et, de l'autre côté, celle de la réaction du courant principal sur le courant local qui se trouve de cette

manière surexcité. Cette intervention des courants locaux, qui est du reste très-énergique, comme on a pu le voir, p. 210, varie quelquefois dans ses effets, suivant la nature des pierres; mais voici quelques expériences faites avec deux échantillons de pierre calcaire de Caen qui, étant très-homogènes, ne fournissaient pas de courants locaux.

	Courants négatifs.					Courants positifs.			
	Au début.		5m après.			Au début.		5m après.	
	I.	II.	I.	II.		I.	II.	I.	II.
1°..	50°	64°	37°	51°	3°..	43°	50°	29°	52°
2°..	27	47	23	32	4°..	17	46	13	42

Dans ces expériences, les inversions n'ont pas été alternées, comme on le voit par leur numéro d'ordre; il y a eu pour chaque sens du courant deux fermetures successives, et l'intensité au moment de l'inversion passe de 32 à 50 degrés pour l'un des échantillons et de 23 à 43 degrés pour l'autre. Les courants de polarisation étaient du reste plus faibles après l'inversion qu'avant; car, étant pour le premier échantillon (44°-17°) et (45°-20°) après les deux premières expériences, ils sont devenus (30°-16°) et (33°-19°) après les deux dernières. Pour le second échantillon, ces courants ont été dans le premier cas (35°-20°) et (34°-20°) et dans le second (22°-15°) et (18°-8°).

14° Les effets d'accroissement ou de décroissement de l'intensité du courant avec la durée de fermeture du circuit supposent dans les observations faites au début un arrêt convenable de l'aiguille du galvanomètre, arrêt qui ne s'effectue guère qu'au bout d'une minute. Or, si l'on considère l'importance des impulsions de l'aiguille eu égard aux déviations indiquées quand cette aiguille est revenue au repos, on constate des effets bien différents suivant la nature des corps expérimentés et suivant les conditions de l'expérience. Dans certains cas, l'aiguille

avance lentement, dépasse naturellement le point où elle doit s'arrêter, mais d'une petite quantité. Dans d'autres cas, au contraire, la première impulsion est très-brusque, et finit par s'annuler successivement pour fournir une déviation au-dessous de celle produite dans le cas précédent; toutefois, quel que soit l'effet produit, il est certain que la déviation indiquée par l'aiguille au repos est inférieure à ce qu'elle serait si l'on pouvait arrêter instantanément cette aiguille au degré en rapport avec l'intensité électrique développée. Or cette infériorité peut se manifester plus ou moins promptement, suivant la nature des corps. Avec le silex d'Hérouville, dans des conditions convenables d'humidité, cet effet doit se produire très-promptement, car j'ai toujours reconnu que la déviation augmentait d'une manière continue immédiatement après la remise de l'aiguille à l'état de repos, de même qu'elle continuait à diminuer dans le cas ou le silex était peu humide; mais il n'en est pas de même avec certaines agates (l'agate sardoine et l'agate calcédoine par exemple); la déviation au début s'amoindrit successivement pendant cinq et quelquefois même pendant dix minutes, puis elle augmente successivement. Cet effet tient sans doute à ce que le courant de charge s'ajoute au courant transmis électrolytiquement et que la première conduction du courant s'effectue par la partie superficielle de la pierre. Il arrive alors que, si le courant éprouve de la difficulté à pénétrer à travers la partie interne, les effets de polarisation, joints à l'annulation du courant de charge, entraînent l'affaiblissement de la première déviation déterminée, et ce n'est que quand la pénétration de l'action électrique à l'intérieur de la pierre a pris assez de développement pour faire participer toute la masse de celle-ci à la conduction, que le renforcement de la déviation commence à se montrer. Il est clair, toutefois, que cet effet ne peut guère se montrer que quand les pierres sont assez hydratées pour que l'insuffisance de la

conductibilité électrolytique n'intervienne pas, et quand leur capacité électrostatique est assez peu marquée pour exiger une induction électrostatique de longue durée. Si le premier affaiblissement de la déviation vient au contraire de l'insuffisance de la conductibilité électrolytique, il est bien certain que le renforcement tardif dont il vient d'être question ne peut se produire, et c'est ce qui arrive avec les pierres dures non hydratées. Quoi qu'il en soit, on peut comprendre que la manière dont se comporte l'intensité d'un courant traversant une pierre peut donner en quelque sorte la mesure de ce que devront être les effets de polarisation; car il est évident que, si un renforcement se produit au bout d'un temps plus ou moins long, c'est que la conductibilité électrolytique est suffisante, et dès lors un courant de polarisation doit en être la conséquence. Si, au contraire, on ne constate qu'une diminution successive ou un état de stagnation, c'est que la conductibilité électrolytique est insuffisante, et dès lors la pierre présente une résistance assez grande pour que le courant de polarisation, dont la force èlectromotrice est alors très-faible, ne puisse plus révéler sa présence. Avec l'agate calcédoine dont j'ai parlé, le courant de polarisation ne se montre pas au bout d'une électrisation de dix minutes; mais, si cette électrisation dure une demi-heure, on en constate un d'une intensité de 12 degrés qui dure environ une minute. Il en est de même de l'agate sardoine qui, ne fournissant au bout de dix minutes aucun courant de polarisation, en déterminait un de 10 degrés avec une fermeture de circuit d'une heure et demie, sous l'influence d'un courant ayant passé par les phases suivantes, observées toutes les demi-heures: 26°; 20°; 21°,5; 30°; 33°; 34°. Ce courant de polarisation durait environ huit minutes. J'en dirai encore autant du wolfram qui, ne développant aucun courant de polarisation au bout de dix minutes, malgré une intensité de courant principal représentée par 72 degrés, a donné naissance

au bout d'une heure dix minutes à un courant de polarisation de 8 degrés, lequel était encore de 5 degrés au bout de dix minutes. En revanche, un silex brun non hydraté, qui avait maintenu pendant treize heures l'intensité du courant principal à 16 degrés, n'a fourni aucun courant de polarisation.

L'intensité des courants alternativement renversés à travers les pierres dures ne suit pas la même marche ascendante ou descendante, aux différentes époques de leur transmission, surtout lorsqu'ils sont soumis à des actions locales. Souvent les déviations produites au début se maintiennent plus constantes et plus élevées pour les courants qui ont à lutter contre le courant local que pour les courants de sens opposé, et pourtant, au bout de quelques instants, ces déviations suivent une marche diamétralement inverse. Cet effet vient sans doute des courants de polarisation qui, en intervenant énergiquement dans les premiers moments et en s'ajoutant aux courants renversés, leur donne une intensité plus ou moins grande, suivant que les courants qui les ont produits ont été eux-mêmes plus ou moins forts.

On peut reconnaître cette action dans les expériences suivantes, faites avec le silex d'Hérouville à travers lequel on a inversé le courant toutes les deux minutes sans interruption.

					Inversion.		
	Début.	1^{m} après.	2^{m} après.		Début	1^{m} après.	2^{m} après.
I....	90°	71°	67°	II....	90°	64°	55°
III...	90	64	61	IV...	90	60	47
V...	90	60	56	VI...	90	49	37
VII..	90	56	50	VIII..	90	43	30
IX..	88	51	45	X....	90	37	26
XI..	85	49	40	XII...	90	33	22
XIII.	80	46	37	XIV..	88	30	19
XV..	75	44	35	XVI..	83	27	18
XVII.	73	43	31	XVIII.	78	25	17
XIX.	72	41	29	XX...	74	24	16

Ces différents effets m'ont engagé, dans les diverses expériences que j'ai publiées, à représenter les intensités au début par deux nombres, dont le premier indique la limite extrême de l'impulsion de l'aiguille, et le second la déviation constatée avec l'aiguille en repos.

15° Si, pour étudier la propagation électrique à travers un corps médiocrement conducteur, on superpose les deux silex employés dans les différentes expériences qui précèdent, et que l'on place entre les deux surfaces en contact deux électrodes de platine, le courant qui sera transmis à travers les deux pierres par deux électrodes également en platine, enveloppant leurs extrémités, *aura pour effet de polariser les deux électrodes intérieures quand bien même elles ne seraient pas réunies métalliquement, et leur polarité sera diamétralement inverse à celle des électrodes extérieures qui leur correspondent. Il en résulte que les courants de polarisation fournis par ces deux systèmes d'électrodes sont en sens inverse l'un de l'autre et qu'en réagissant l'un sur l'autre ils tendent à s'amoindrir réciproquement.* Toutefois, c'est celui fourni par les électrodes intérieures qui, en raison de sa moindre intensité, subit le plus énergiquement cette influence, et l'on peut s'en rendre facilement compte en suivant les variations brusques que subit la déviation galvanométrique déterminée par ce courant, quand on ferme et qu'on ouvre alternativement le circuit des deux électrodes extérieures. Naturellement, cette déviation augmente quand ce dernier circuit est fermé, et diminue au contraire quand il est ouvert; car, dans le premier cas, le courant de polarisation des électrodes extérieures s'écoule par le circuit métallique qui les réunit et ne réagit plus par conséquent sur le courant des électrodes intérieures en tendant à traverser leur circuit; mais il peut, au contraire, céder à cette tendance dans le deuxième cas, c'est-à-dire quand la réunion métallique des électrodes intérieures n'est pas effectuée. Comme on le comprend aisément, des

effets inverses sont produits quand, au lieu de transmettre le courant de la pile par les électrodes extérieures, on le fait passer par les électrodes intérieures. Dans ces dernières conditions, il arrive même souvent que les effets électriques développés sont plus énergiques, parce que les contacts des électrodes intérieures sont mieux assurés, que l'éloignement de celles-ci est moins grand, et que les surfaces des deux pierres de ce côté conservent mieux leur humidité. Dans tous les cas, l'intervention des électrodes qui ne sont pas mises en rapport direct avec la pile semble favoriser la transmission générale du courant, quand bien même elles ne seraient pas réunies métalliquement l'une à l'autre. Toutefois, si cette réunion métallique de ces électrodes ne semble pas influer sur l'intensité du courant voltaïque le plus directement transmis, elle augmente l'énergie du courant de polarisation que ces électrodes produisent, et cette augmentation est encore plus grande quand le courant de la pile ne traverse pas directement le galvanomètre.

La polarisation inverse des deux systèmes d'électrodes provient, comme on l'a déjà compris, de ce que les électrodes, qui ne sont pas en rapport direct avec la pile, constituent avec les autres deux systèmes voltamétriques différents, interposés sur un circuit dérivé qui prend naissance à partir des électrodes mises en communication avec la pile, et qui est complété par la partie de l'ensemble pierreux compris entre les deux autres électrodes. D'un autre côté, les électrodes mises directement en rapport avec la pile constituent entre elles un système voltamétrique simple qui doit déterminer les effets les plus énergiques, puisque la résistance interposée dans cette partie du circuit est moindre que la somme des résistances interposées dans l'autre partie, et que le courant n'a alors à traverser qu'un seul système électrolytique au lieu de deux. On pourra se faire une idée de l'importance de toutes ces réactions par les chiffres suivants, qui résultent d'expériences faites avec mes

trois échantillons taillés de silex d'Hérouville, et en faisant passer le courant tantôt par les électrodes extérieures, tantôt par les électrodes intérieures, en ayant soin de laisser les courants de polarisation s'annuler avant chaque série d'observations.

1° *Les deux électrodes extérieures étant mises en rapport avec la pile.*

	Déviations.			Courants de polarisation			
				des lames extérieures.		des lames intérieures.	
	Début.	5m après.	10m après.	Début.	5m après.	Début.	5m après.
Galvanomètre introduit dans le circuit des lames extérieures avec dérivation de 4 kilomètres....................	(90°-82°)	82°	82°	(90°-86°) »	79° »	» (15°-8°)	» 3°
Galvanomètre introduit dans le circuit des lames intérieures sans dérivation.	(90 - 60)	57	50	(90 - 85)	72	(35 - 15)	5

2° *Les deux électrodes intérieures étant mises en rapport avec la pile.*

	Déviations.			Courants de polarisation			
	Début.	5m après.	10m après.	Début.	5m après.	Début.	5m après.
Galvanomètre introduit dans le circuit des lames intérieures avec dérivation de 4 kilomètres....................	(90 - 84)	85	85	» (90 - 42)	» 15	(90 - 88) »	81 »
Galvanomètre introduit dans le circuit des lames extérieures sans dérivation.	(90 - 79)	82	81	(90 - 81)	72	(90 - 60)	20

Les chiffres qui correspondent aux parties inférieures des deux accolades verticales de ce tableau représentent les déviations des courants de polarisation déterminées par les électrodes placées en dehors

du circuit de la pile et non réunies pendant le passage du courant voltaïque dans ce circuit.

Les déviations correspondant aux intensités du courant dans le circuit qui n'est pas en rapport direct avec la pile sont loin d'être stables, comme dans l'autre circuit. Dans les premières expériences, ces déviations, pendant les premières cinq minutes de fermeture du courant, ont passé par les phases suivantes, 60, 62, 55 degrés, et pendant les cinq autres minutes, par 55, 58, 55, 52, 50 degrés. Dans les secondes expériences, on a obtenu dans les cinq premières minutes 79, 78, 80, 82 degrés, et dans les cinq dernières 82, 80, 78, 80, 82, 81 degrés. On a du reste remarqué que, quand le courant était interrompu sur le circuit directement en rapport avec la pile, il l'était en même temps dans l'autre circuit, et peut-être même plus brusquement, à cause du courant de polarisation qui pouvait alors se développer dans celui-ci, et qui tendait à accélérer la décharge.

Si l'on compare dans le tableau précédent les déviations produites sur les deux circuits, en partant des résistances auxquelles elles correspondent, on peut reconnaître que la quantité d'électricité qui passe dans le circuit en rapport avec les électrodes non reliées à la pile est la $\frac{1}{896}$ partie de celle qui passe par le circuit des autres électrodes, pour les premières expériences, et la $\frac{1}{224}$ partie pour les secondes.

Si l'on compare d'un autre côté les intensités du courant transmis par les électrodes extérieures avec ou sans l'intervention des électrodes intérieures, on reconnaît que la déviation qui, avec la dérivation de 4 kilomètres, était de 68 degrés avec ces électrodes, tombait à 66 degrés quand celles-ci étaient enlevées.

16° L'énergie de la polarisation varie beaucoup suivant la contexture de l'électrolyte, surtout quand cette électrolyte représente un corps faiblement humide. Si ce corps présente des pores ouverts comme les minéraux et les sub-

stances non organisées, les effets de polarisation sont, comme on l'a vu, très-énergiques ; mais, s'il présente une contexture cellulaire et fibreuse prononcée, comme les corps ligneux et les produits d'origine animale, ces effets sont très-minimes en comparaison de ce qu'ils seraient avec des minéraux poreux de même conductibilité. Ainsi, en faisant passer pendant dix minutes le courant de ma pile à travers un échantillon de bois d'ébène qui, comme on le verra par la suite, est celui de tous les bois qui fournit la meilleure et la plus constante conductibilité, j'ai obtenu un courantde polarisation de 11 degrés au début, qui s'est réduit à 4 degrés au bout de cinq minutes, et le courant de la pile avait une intensité représentée, sans dérivation, par 67 degrés au début et 66 degrés au bout de dix minutes. Or, avec un échantillon de quartz résinite, qui, sans dérivation, ne laissait au courant qu'une intensité représentée par 38 degrés, le courant de polarisation atteignait une intensité de 14 degrés au début, mais qui s'évanouissait beaucoup plus vite qu'avec l'ébène, sans doute par la plus grande liberté donnée au dégagement des gaz résultant de l'action électrolytique. Mais c'est surtout dans l'action exercée sur l'intensité du courant transmis que ces effets de polarisation sont bien différents dans les corps ligneux et les minéraux. En effet, alors qu'un échantillon de pierre calcaire de Caen tombe de 67 à 30 degrés en dix minutes, l'échantillon de bois d'ébène de mêmes dimensions ne tombe que de 67 à 66 degrés, et encore ce bois est-il plus susceptible d'affaiblir le courant que les autres, en raison des effets de polarisation qui s'y trouvent plus fortement déterminés.

17° Les effets de polarisation dont il a été question précédemment ne sont le résultat que de l'action des gaz ; mais il peut s'en produire d'autres résultant de la réaction des corps déposés ou formés aux électrodes sous l'influence de l'action électrolytique, et ces corps, en réagissant, de leur

côté, sur les parties humides de l'électrolyte, peuvent constituer alors de véritables couples voltaïques quelquefois d'une assez grande énergie. C'est ce qui arrive, par exemple, quand on emploie comme électrodes des lames de métal oxydable et en particulier des lames de plomb; il se forme alors à l'électrode positive un oxyde métallique qui, avec le plomb, a une telle affinité pour l'hydrogène qu'il peut créer un courant secondaire plus énergique que celui qui lui a donné naissance. C'est sur ce principe qu'est fondée la batterie de polarisation de M. Planté. Avec des électrodes constituées par du mercure, les effets sont aussi marqués et quelquefois même tellement énergiques qu'on pourrait constituer par leur intermédiaire des batteries puissantes. Quand les liquides composant la couche humide d'un électrolyte ainsi constitué renferment en dissolution des sels dont la base est facilement oxydable et en particulier du chlorhydrate ou de l'azotate d'ammoniaque, du chlorure de sodium, du bicarbonate de soude, du carbonate de potasse, du sulfate de soude, de chaux ou de zinc, du cyanure de potassium, etc., les courants secondaires acquièrent une puissance relativement considérable et qui devient même comparable à celle des piles à acides, quand l'électrolyte est uniquement formé par un liquide. Dans ces conditions, la polarisation s'effectue d'une manière double qui est différente à chaque électrode, et l'énergie de cette polarisation varie suivant les solutions salines et les polarités de l'électrode. Quand le mercure constitue l'électrode négative, le métal déposé forme un amalgame qui fournit, après la cessation de l'action électrique, une électrode plus ou moins oxydable et, par conséquent, l'électrode électropositive d'un véritable couple voltaïque. Quand, au contraire, le mercure constitue l'électrode positive, il se forme à cette électrode des oxydes qui, étant réduits plus ou moins énergiquement par l'hydrogène dégagé à l'autre pôle ou même

par celui du liquide, développent un courant plus ou moins intense. Les plus importants courants de ce genre résultent des solutions de sulfate de soude, de sulfate de fer et de chlorhydrate d'ammoniaque. Quelquefois ces courants sont, pour une même solution, plus énergiques que ceux qui sont provoqués par l'électrode négative, mais ce cas est rare. On pourra, du reste, juger de l'importance de ces effets par les chiffres que je donne dans mon Mémoire sur cette question, inséré aux *Comptes rendus* de 1873, t. LXXVI, p. 958 et 1136. J'insiste un peu sur ces résultats, parce que ce sont les plus accentués, et qu'ils montrent les inconvénients que l'on peut rencontrer quand on emploie, comme électrodes, du mercure, ainsi que quelques savants l'ont fait dans des expériences de ce genre. En employant des lames de platine, on n'est pas toujours exempt de ces effets, et avec certains liquides on peut obtenir des dépôts qui se comportent de la manière analysée précédemment, et qui peuvent même masquer complétement les effets produits directement par les gaz. Toutefois nous ne pensons pas qu'avec le silex qui a servi à nos expériences on ait à signaler un effet de ce genre; car avec des courants aussi faibles que ceux qui sont transmis par un silex, je ne crois pas que la chaux, l'alumine, l'oxyde de fer et la silice qui les composent puissent être décomposés et fournir des corps assez oxydables pour masquer les effets résultant de la polarisation gazeuse.

Courants locaux.

Les courants locaux qui peuvent naître au sein d'un corps médiocrement conducteur, ou du moins la force électromotrice qui les produit, peuvent avoir diverses origines: 1° une différence dans la nature des électrodes qui mettent ce corps en communication avec le circuit ou un état physique différent de leur surface; 2° une différence d'humidité

ou de pouvoir hygrométrique dans les parties avoisinant ces électrodes; 3° une différence considérable dans la surface de contact de celles-ci; 4° une composition chimique hétérogène dans les diverses parties constituantes du corps; 5° une température différente des deux électrodes. Nous allons passer successivement en revue ces diverses causes.

1° Pour étudier l'influence plus ou moins grande résultant de la nature différente des électrodes, j'ai cherché à déterminer les forces électromotrices développées avec des électrodes de métal différent accouplées de différentes manières, et j'ai mis pour cela à contribution les métaux les plus usuels, tels que le zinc, le fer, le plomb, le cuivre, le laiton, l'étain et le platine. J'ai même étudié les effets résultant de leur plus ou moins grand état d'oxydation. Ces expériences, au premier abord, paraissent ne présenter rien de difficile, car on peut croire qu'il suffit, pour avoir des résultats concluants, de tailler d'une même grandeur des lames métalliques de ces différents métaux et d'en envelopper les extrémités de l'échantillon médiocrement conducteur que l'on veut expérimenter; mais, par le fait, ces expériences sont très-délicates en raison des variations considérables de conductibilité que présentent ces conducteurs, soit par suite de leur desséchement plus ou moins grand pendant les expériences, soit par suite de la création d'autres courants locaux résultant de polarités rémanentes ou des autres causes que nous avons énumérées, soit par l'effet des traces métalliques que les électrodes laissent sur le corps expérimenté quand on les retire, lesquelles traces combinent leur action avec celle des nouvelles électrodes que l'on place. Il en résulte qu'on ne peut obtenir dans les déviations produites des chiffres concordants, quelques précautions que l'on prenne; néanmoins, quand on expérimente avec le silex employé dans les différentes expériences qui précèdent, on obtient des déviations tellement prononcées qu'on peut se faire une idée des forces re-

latives de ces courants locaux. On pourra du reste juger de ces différentes actions par les chiffres des tableaux ci-après, lesquels tableaux étant disposés comme des tables de multiplication, permettent, en suivant horizontalement et verticalement les lignes, de trouver aisément les déviations correspondant aux divers accouplements des métaux dont nous avons parlé et l'ordre des expériences. Ces nombres sont précédés d'un signe qui représente le sens de la déviation, et l'on peut voir que les expériences ont été répétées deux fois, pour chaque accouplement, dans un ordre inverse. Nous ferons toutefois remarquer que les résultats consignés sur les lignes horizontales de ces tableaux sont seuls comparables entre eux, car ceux qui se suivent dans le sens vertical ont été le plus souvent obtenus avec un état d'humidité de la pierre assez différent. J'ai voulu, pour m'affranchir de ces variations, expérimenter dans un local d'une humidité à peu près constante, dans un sous-sol par exemple, et les chiffres du tableau n° I ont été obtenus dans ces conditions; mais les effets dus aux traces métalliques des électrodes et aux polarités rémanentes de la pierre n'ont pu être évités pour cela; de sorte qu'on remarque la même discordance dans les chiffres des deux tableaux. Je devrai d'ailleurs faire observer que le silex expérimenté fournissait une meilleure conductibilité dans un sens que dans l'autre, comme on a pu le voir par les expériences relatées p. 241. Dans tous les cas, les chiffres auxquels on doit le plus se fier sont ceux qui correspondent aux observations faites au bout de cinq minutes.

Tableau I. (*La pierre étant peu humide et maintenue en cet état.*)

	Platine		Cuivre		Laiton		Fer		Étain		Plomb		Zinc	
	au début.	5m après.	au début.	5m après.	au début.	5m après.	au début.	5m après.	au début.	5m après.	au début.	5m après.	au début.	5m après.
Platine..	»°	»°	+8°	+6°	+14°	+11°	+44°	+44°	+45°	+40°	+48°	+42°	+64°	+60°
Cuivre..	−5	−4	»	»	+1	+0	+17	+20	+22	+24	+16	+16	+40	+29
Laiton..	−12	−11	0	0	»	»	+11	+20	+20	+21	+29	+22	+68	+65
Fer....	−35	−40	−22	−16	−18	−15	»	»	+10	+7	+20	+12	+35	+22
Étain...	−54	−54	−16	−20	−12	−10	−15	−10	»	»	+14	+9	+71	+61
Plomb..	−43	−41	−20	−18	−13	−12	−13	−10	−8	−11	»	»	+75	+72
Zinc....	−85	−85	−71	−71	−69	−62	−42	−38	−74	−62	−75	−76	»	»

Tableau II. (*La pierre étant assez humide.*)

	Platine		Cuivre		Laiton		Fer		Étain		Plomb		Zinc	
	au début.	5m après.	au début.	5m après.	au début.	5m après.	au début.	5m après.	au début.	5m après.	au début.	5m après.	au début.	5m après.
Platine..	»°	»°	+25°	+16°	+15°	+13°	+45°	+58°	+57°	+57°	+65°	+48°	+78°	+84°
Cuivre..	−18	−10	»	»	+2	0	+13	+23	+33	+31	+24	+19	+47	+42
Laiton..	−6	−5	+14	+5	»	»	+15	+16	+24	+26	+20	+17	+59	+60
Fer.....	−55	−71	−30	−31	−20	−39	»	»	+10	−5	+33	+27	+55	+41
Étain...	−48	−65	−20	−16	−30	−34	−14	−11	»	»	+10	+13	+74	+70
Plomb..	−65	−71	−50	−50	−45	−46	−21	−10	0	−5	»	»	+86	+84
Zinc....	−80	−86	−58	−69	−80	−85	−35	−35	−70	−69	−78	−80	»	»

Quoi qu'il en soit de l'exactitude plus ou moins parfaite des chiffres précédents, il suffit de les comparer entre eux pour reconnaître, d'abord, que les métaux essayés peuvent le plus généralement être rangés dans l'ordre suivant, eu égard à leur pouvoir électromoteur, et en admettant que chacun des métaux désignés est électronégatif par rapport à ceux qui le suivent et électropositif par rapport à ceux qui le précèdent.

Platine,	Étain,
Cuivre,	Plomb,
Laiton,	Zinc.
Fer,	

On remarquera dans ces tableaux plusieurs particularités qui sont la conséquence de ce que les oxydes formés sur les lames électropositives, restant adhérents à ces lames (puisque dans les expériences en question aucun liquide ne peut les dissoudre), constituent entre les électrodes et le conducteur électrolysé un corps intermédiaire qui, non-seulement diminue l'état électropositif du métal sur lequel il est déposé, mais peut donner lieu par lui-même à une action électrique particulière, de la nature de celle dont nous avons parlé à la fin du précédent paragraphe, et qui est si caractérisée dans les batteries secondaires de M. Planté. D'un autre côté, comme cette oxydation peut s'effectuer plus ou moins rapidement suivant la nature des métaux employés, et que chez quelques-uns de ceux-ci elle peut se produire d'abord très-promptement, puis se développer ensuite lentement, alors qu'elle s'effectue d'une manière lente et régulière chez d'autres, comme d'ailleurs l'énergie de ces actions varie avec l'état d'humidité du conducteur électrolysé, il doit en résulter que les courants développés peuvent subir des variations d'intensité plus ou moins rapides pendant le temps qu'ils circulent, et même *fournir quelquefois des*

inversions résultant d'un changement de polarité des deux électrodes. C'est en effet ce que l'on remarque dans le tableau n° II, quand on emploie comme électrodes du fer et de l'étain ou du fer et du plomb. Au début, l'étain ou le plomb est électropositif par rapport au fer et détermine un pôle négatif, et au bout de quelques minutes c'est le fer qui joue ce rôle.

On remarquera encore dans les tableaux qui précèdent que la différence d'état électrique entre le cuivre et le laiton est très-minime et se produit dans un sens différent suivant l'état d'humidité de la pierre; mais ce qui est le plus curieux à constater, c'est la différence des déviations produites par l'accouplement du zinc avec le cuivre, l'étain et le plomb. Le cuivre étant le plus électronégatif des métaux oxydables, et l'étain et le plomb étant les métaux les plus oxydables après le zinc, on aurait dû trouver des déviations infiniment plus grandes avec le cuivre et le zinc qu'avec le zinc et le plomb, ou le zinc et l'étain, surtout si l'on considère les chiffres des déviations produites par l'étain et le plomb accouplés au platine; or c'est précisément le contraire qui a lieu, et cet effet n'est pas accidentel, car je l'ai obtenu dans toutes mes expériences. Il est probable qu'il provient de ce que l'hydrogène alors dégagé sur le plomb et l'étain, en se combinant à l'oxyde déjà développé sur ces deux métaux, tend à augmenter leur polarité électronégative, et à créer un courant secondaire de même sens que le courant principal, et de la même nature que celui qui se développe dans la batterie Planté. Le fer présente également des effets intéressants; on dirait que sa faculté oxydante augmente de plus en plus à mesure que le courant se développe. On remarque, en effet, que, quand il est électropositif par rapport à un autre métal, le courant qu'il engendre augmente généralement d'énergie avec le temps, tandis qu'il produit un effet diamétralement opposé quand il est électronégatif.

Cette propriété contribue évidemment aux effets d'inversion des polarités dont j'ai parlé précédemment au sujet de l'accouplement de l'étain et du plomb avec ce métal.

L'accouplement de deux lames métalliques d'un même métal sur une pierre peut déterminer un courant persistant quand l'une des lames est décapée et que l'autre est oxydée, et le pôle positif de ce courant est constitué par la lame oxydée. Avec deux électrodes de zinc ainsi disposées, j'ai obtenu un courant permanent dont l'intensité, étant de 34 degrés au début, a pu atteindre 38 degrés au bout de cinq minutes. Avec deux lames en tôle empruntées à un même morceau de métal et présentant l'une une surface oxydée, l'autre une surface décapée, j'ai obtenu une intensité qui, au bout de cinq minutes, a pu atteindre 16°,5.

Si l'on applique aux déviations que nous avons données dans les tableaux précédents la méthode de calcul qui a été indiquée p. 203 pour en déduire les forces électromotrices des courants locaux ainsi provoqués, on trouve, en partant des déviations les plus élevées inscrites dans le second tableau, les résultats suivants :

Zn Pt.......	0,28	Pt Lai.......	0,0033
Zn Lai.......	0,26	Lai Sn......	0,0084
Zn Pb.......	0,135	Lai Pb......	0,0048
Zn Cu.......	0,06	Lai Fe......	0,0044
Zn Sn.......	0,06	Cu Sn.......	0,011
Zn Fe........	0,018	Cu Fe.......	0,0071
Pt Fe.......	0,034	Cu Pb.......	0,0044
Pt Sn.......	0,033	Fe Pb.......	0,0044
Pt Pb.......	0,022	Sn Pb.......	0,0033
Pt Cu.......	0,0044		

Les forces électromotrices développées avec les lames oxydées et décapées ont été avec le zinc 0,015 et avec la tôle 0,0044.

2° Les courants locaux dus à la différence d'humidité

des différentes parties de la pierre où l'on applique les électrodes, ou à leur inégal pouvoir hygrométrique, se font principalement remarquer avec les électrodes attaquables et résultent de ce que l'oxydation de ces lames, se faisant plus énergiquement sur la lame en contact avec la partie la plus humide, joue le rôle de lame électropositive, et l'autre lame fournit dès lors le pôle positif. Pour démontrer cette propriété, je prenais du sable (grès pulvérisé) très-humecté et du sable à peine humecté, que je séparais au moyen d'un diaphragme poreux, et je plongeais dans ces deux mixtures mes deux électrodes que j'avais soin de prendre exactement de mêmes dimensions et de même nature. Or j'ai reconnu, en employant cette méthode, qu'*avec tous les métaux oxydables, un courant sensible se trouve déterminé quand on vient à réunir ces électrodes, et qu'il est toujours dirigé extérieurement de la lame plongée dans le sable le plus sec à celle plongée dans le sable le plus humide. Avec les métaux inoxydables, l'effet est le plus souvent diamétralement opposé, mais il ne dure pas.* J'ai encore pu démontrer cette action en mouillant une seule des extrémités de mon silex; j'ai obtenu ainsi un courant de 25 degrés qui est devenu de 30 degrés au bout de deux minutes et est tombé à 18 degrés au bout de cinq minutes, parce que l'humidité se trouvait successivement absorbée de proche en proche. Les courants dus à cette cause jouent un grand rôle dans les transmissions électriques à travers la terre, et j'en ai longuement parlé dans mes divers Mémoires sur cette question. (*Voir* mes recherches *Sur le rôle de la terre dans les transmissions télégraphiques*, p. 40.)

3° Les courants locaux dus à une différence considérable dans la surface de contact des deux électrodes, et qui sont dirigés de la grande surface à la petite à travers le galvanomètre, sont très-manifestes sur les circuits télégraphiques et avec de l'eau très-pure; mais, dans les premiers

moments, ils donnent souvent lieu, avec les métaux très-attaquables, à des inversions successives que j'ai longuement discutées dans le Mémoire cité plus haut, et qui montrent que leur origine est due à des actions physiques très-complexes. Avec le silex humide on les retrouve également très-caractérisées; car, avec des électrodes de zinc ayant l'une 940 millimètres carrés, l'autre 80 millimètres carrés, on a eu au début une déviation de 45 degrés qui est devenue de 49 degrés au bout de cinq minutes, accusant un courant allant de la grande lame à la petite. On pourra voir, dans mon Mémoire *Sur le rôle de la terre dans les transmissions électriques*, p. 51, l'explication théorique de ces courants.

4° La composition hétérogène des corps médiocrement conducteurs exerce quelquefois une influence très-caractérisée, et qui, avec les minéraux, se révèle surtout dans la franklinite, minerai qui est, comme on le sait, un ferrate de zinc ayant pour composition Fe^2O^3ZnO. Ce courant peut atteindre, dans des conditions d'humidité convenables, 20 degrés pour certaines positions des électrodes, et seulement 8 degrés pour d'autres, même très-voisines. Il arrive alors que, quand on fait passer le courant à travers cette pierre, on peut obtenir pour un sens du courant une intensité de 65 degrés au début et de 69 degrés au bout de dix minutes, alors que pour l'autre sens on obtient une déviation de 69 degrés au début et de 72 degrés au bout de dix minutes, et le courant de polarisation qui, étant de 50 degrés, dans le second cas, ne s'abaissait pas au-dessous de 20 degrés, se renversait dans le premier cas au bout de quelques minutes pour fournir une déviation inverse et constante de 20 degrés. Cette déviation correspondait du reste au courant local et s'est maintenue constante plusieurs jours de suite. Ce minéral, en raison des états électriques si différents des éléments qui le composent, est du reste tout à fait exceptionnel.

5° Les courants locaux dus à une différence de température aux points en contact avec les électrodes, et qui sont d'origine thermo-électrique, sont d'une énergie si grande avec certains minerais métalliques qu'on peut en faire des piles thermo-électriques. *Ils se montrent toujours à un degré plus ou moins marqué avec tous les corps médiocrement conducteurs dont une des électrodes est échauffée, et le sens du courant est toujours dirigé extérieurement de la partie échauffée à la partie froide;* toutefois, comme les corps de cette nature qui n'ont pas de conductibilité métallique perdent par l'échauffement la couche humide qui les rend conducteurs, le courant développé s'annule au bout de quelques instants pour ne plus reparaître quelle que soit l'électrode qu'on chauffe. D'un autre côté, quand ces corps possèdent une conductibilité métallique et qu'ils sont susceptibles d'être grillés ou décomposés par la chaleur, il se produit des courants dus à l'action chimique qui se développe alors, et qui sont souvent beaucoup plus énergiques que les courants thermo-électriques eux-mêmes, lesquels se trouvent dès lors plus ou moins dissimulés. C'est ce qui arrive avec certains minerais facilement décomposables et surtout avec certaines limailles métalliques ou minerais réduits en poudre. Dans tous les cas, ces courants, que l'on peut appeler *thermo-chimiques,* ont tout au moins pour résultat d'amoindrir ou d'augmenter l'intensité des courants thermo-électriques produits, suivant qu'ils sont dirigés dans le même sens ou en sens contraire, et souvent même ils se substituent complétement à eux. Nous aurons occasion de revenir longuement sur ces courants au chapitre des minerais métalliques et des corps réduits à un grand état de division; nous nous contenterons de dire ici, pour le moment, qu'ils jouent un rôle beaucoup plus grand qu'on ne serait porté à le croire, et, sur certains circuits en rapport avec la terre, ils peuvent produire des effets tout particuliers qui ont longtemps

intrigué les savants. Ainsi, par exemple, l'épi métallique qui termine le toit d'un édifice étant mis en communication avec la terre par un fil et une plaque de même nature que l'épi, il se produit par les temps secs de l'été un courant qui change de sens le jour et la nuit, et pour lequel l'épi constitue un pôle positif pendant le jour et un pôle négatif pendant la nuit. Or ce courant n'est dû qu'à l'échauffement de l'épi pendant le jour et qu'à son refroidissement pendant la nuit, et le milieu médiocrement conducteur est représenté par la terre, la maçonnerie de l'édifice et sa toiture. (*Voir* mon Mémoire *Sur le rôle de la terre dans les transmissions télégraphiques*, p. 33 et 48.) Avec le silex employé dans mes différentes expériences, j'ai pu obtenir, en échauffant pendant une minute à la lampe à l'alcool une des électrodes, une déviation de 10 degrés, dont le sens indiquait que l'électrode chauffée représentait un pôle positif.

6° Les courants dus à l'état physique des surfaces des électrodes se révèlent d'une manière assez nette avec des électrodes de platine et un silex non électrisé, un peu humide. Leur cause est tellement complexe et tellement insaisissable qu'il est impossible de prévoir dans quel sens ils doivent se produire; ce qui est certain, c'est qu'il n'est guère possible d'armer une pierre d'électrodes de platine même flambées, sans obtenir immédiatement d'assez fortes déviations; mais ces déviations ne durent pas, et, au bout de quelques secondes, elles disparaissent, ce qui fait qu'on pourrait peut-être les attribuer à des actions de contact, actions soupçonnées par Volta, et qu'on tend maintenant à admettre après les avoir niées. Si la déviation persiste, c'est que la pierre fournit un couple local de la nature de ceux dont il a été question précédemment, ou provenant d'une action chimique particulière effectuée dans des conditions différentes, aux points de la pierre où sont fixées les électrodes, sous l'influence de l'humidité absorbée.

7° Lorsque le corps électrolysé est constitué par un être vivant, soit végétal, soit animal, les courants locaux deviennent alors tellement nombreux et se produisent dans des sens tellement différents, qu'il est encore impossible de prévoir les effets qu'ils devront produire sur les transmissions électriques. Chez les végétaux, les principaux de ces courants sont dirigés de l'écorce à la moelle, du cambium au parenchyme, de la terre à l'écorce et aux feuilles, lesquelles sont négatives par rapport à la terre. Sur le corps humain, et indépendamment des courants dus à la contraction musculaire, il en existe qui se rapportent aux différentes causes qui ont été énumérées précédemment et qui sont généralement dirigés à travers le galvanomètre, de l'extérieur du corps à l'intérieur; mais ils se produisent aussi entre deux parties de l'extérieur ou de l'intérieur du corps, et leur direction varie souvent suivant les individus.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces courants locaux, car leur origine peut être encore attribuée à tant d'autres causes qu'il serait même difficile de les énumérer toutes. Ceux que nous avons étudiés suffisent déjà pour montrer combien les expériences sur les corps médiocrement conducteurs sont délicates et peuvent, si l'on n'y prend garde, conduire à des déductions fausses. Aussi n'est-ce qu'après deux ans d'études que j'ai pu me faire une idée un peu nette de la question.

Influence de la structure moléculaire.

La porosité des corps médiocrement conducteurs est, comme on l'a vu, une des causes principales qui rendent conducteurs les corps ligneux à l'état sec et les minéraux dépourvus de conductibilité métallique; conséquemment, si on les dispose de manière à ne pas présenter de pores, ou du moins à ne laisser subsister que des pores infiniment pe-

tits, on pourra les rendre à peu près isolants. On peut trouver une preuve de la vérité de cette théorie dans les bois durcis de M. Latry qui, étant constitués par des sciures de bois dur agglomérées avec du sang de bœuf et fortement comprimées, à une température élevée, forment de très-bons isolateurs. Ces bois, en effet, sont presque aussi isolants que l'ébonite et la gutta-percha, et ils ne le sont que parce qu'ils ne présentent pas de pores ouverts comme les corps ligneux ordinaires. Les corps durs organisés renfermant certains sucs huileux et résineux susceptibles de se figer, comme le gaïac, l'ivoire, peuvent devenir également isolants si on les chauffe assez pour que ces sucs remplissent ces pores à l'extérieur et en bouchent complétement l'orifice. Avec les minéraux, la fusion et la cristallisation sont deux causes qui contribuent à les rendre isolants, du moins quand ils n'ont pas de conductibilité métallique. Ainsi, si l'on prend trois échantillons de porcelaine, cuits à des degrés différents, on reconnaît que la conductibilité de ces corps est d'autant moindre que le degré de cuisson est moins élevé; un échantillon de porcelaine dégourdie, exposé dans une chambre sèche depuis plus d'une année, a pu fournir, dans les conditions ordinaires de mes expériences, une déviation de 8 degrés, qui a disparu après un passage à l'étuve et qui est devenue de 28 degrés après deux jours de séjour dans la cave humide et après avoir été parfaitement essuyé. Un second échantillon plus cuit, qui donnait au début 2 degrés de déviation et une déviation nulle après le passage à l'étuve, a donné 7 degrés après deux jours de séjour dans la cave. Enfin l'échantillon très-cuit, dont la matière était en quelque sorte vitrifiée, n'a jamais rien donné, quel qu'ait été le temps de son séjour dans la cave. Les roches d'origine volcanique, comme le granite, le porphire, le basalte, sont dans le même cas.

La cristallisation produit un effet analogue : ainsi le carbonate de chaux à l'état de pierre calcaire est conduc-

teur, et à l'état cristallisé (spath d'Islande) il devient isolant, surtout lorsqu'il est pur. Il en est de même du sulfate de chaux et du quartz qui, à l'état de gypse et de cristal de roche, deviennent à peu près isolants. Il n'est pas jusqu'aux corps cristallisés par la voie humide qui échappent à cette loi. Ainsi le sel gemme, le sulfate de cuivre bien desséché et en cristal formé, le sulfate de fer, le bichromate de potasse sont parfaitement isolants quand ils ne contiennent pas de cavités remplies d'humidité.

DE L'INFLUENCE DES FEUILLES ET DES RAMEAUX FLORAUX SUR LA NATURE ET LA QUANTITÉ DU SUCRE CONTENU DANS LA HAMPE DE L'AGAVE;

Par M. BALLAND.

Il y a un an, M. Viollette faisait connaître à l'Académie des Sciences (séance du 4 octobre 1875) les analyses qu'il avait exécutées dans le but de déterminer l'influence exercée par l'effeuillage sur la végétation des betteraves. Il attribuait à l'effeuillage la diminution constatée dans la production du sucre et concluait en faveur de la théorie qui concède à la feuille et non à la racine l'élaboration de la matière sucrée.

Cette opinion de M. Viollette a été contestée par M. Claude Bernard, qui ne la trouve point suffisamment justifiée par les faits avancés. Elle a été soutenue par M. Duchartre, puis par M. Boussingault, qui a cité l'agave comme un argument favorable à cette thèse.

C'est là le point de départ des expériences qui vont suivre.

L'agave se rencontre très-fréquemment en Algérie, où il est improprement désigné sous le nom d'*aloès*. Ses feuilles sont charnues, fermes, cassantes, à bords dentés et piquants; très-larges et très-épaisses à leur base, elles vont en s'amincissant et se terminent en une pointe très-dure et très-acérée. Les plus grandes peuvent atteindre 2 mètres : elles sont sessiles et rattachées à un placenta central qui lui-même est fixé au sol par de nombreuses fibres radicellaires. La plante n'arrive à son entier développement qu'après plusieurs années; à ce moment, le bourgeon central s'allonge avec une rapidité surprenante. La hampe qui en résulte peut atteindre, dans l'espace de trois mois, 4 à 5 mètres de hauteur; elle présente des traces de bractées et porte à son sommet de nombreux rameaux floraux qui affectent au loin la forme d'une immense grappe retournée. Cette évolution accomplie, les feuilles se dessèchent et la plante meurt. Pendant tout le temps de cette évolution, la hampe reste gorgée d'un suc lactescent, riche en sucre, sur lequel j'ai expérimenté.

Encouragé par des études antérieures sur la figue de Barbarie, je m'étais proposé de déterminer la valeur de l'agave comme substance alcoogène et saccharifère; mes essais sont restés sans résultat, et c'est en vain que j'ai cherché à en retirer du *pulque* par tous les procédés usités au Mexique : je n'ai jamais pu obtenir que quelques grammes de séve. Je me suis borné alors à étudier la répartition du sucre dans ce végétal et l'influence que pouvaient avoir les feuilles et les rameaux floraux sur la matière sucrée contenue dans la hampe.

A défaut de l'observation optique, j'ai eu recours à la méthode des liqueurs cuivriques titrées pour doser le sucre avant et après l'inversion par l'acide chlorhydrique. Je me suis placé autant que possible dans les mêmes conditions d'expérience. J'ai opéré comparativement sur des pieds à peu près semblables et provenant du même terrain; je me

suit procuré le suc de la même façon, par expression à l'aide d'une petite presse; j'en ai employé la même proportion, que j'ai diluée avec le même volume d'eau; l'inversion a été produite par la même quantité d'acide; enfin je me suis assuré à différentes reprises, soit par la fermentation, soit en déféquant les sucs par le sous-acétate de plomb, que la liqueur cuprosodique n'était pas influencée par d'autres substances que le sucre et que son titre était sûr.

Les tableaux suivants ne sont que la reproduction intégrale des résultats auxquels je suis arrivé.

I. — *Répartition du sucre dans l'agave.*

DATES des expériences.	QUANTITÉ de suc pour 100 de la substance employée.	DENSITÉ du suc.	SUCRE POUR 1000 DE SUC. Avant inversion.	Après inversion.	Saccharose calculée par différence.	OBSERVATIONS.
19 avril...	23,9	102,3	32,4	32,4	″	Feuilles externes. } Agave dont la hampe ne se montre point encore.
Id....	28,2	103,3	18,3	28,2	9,9	Cœur du placenta. } Agave dont la hampe ne se montre point encore.
25 avril...	21,5	102,3	27,5	39,3	11,8	Hampe de 1m de haut. Agave dont l'évolut. commence.
2 mai....	26,2	102,2	28,2	39,3	11,1	Feuilles externes. } Agave dépourvu de hampe.
Id.....	19	101,4	12,2	16,2	4	Feuilles très-rapproch. du centre. } Agave dépourvu de hampe.
Id.....	27,2	101,6	10,5	26,2	15,7	Cœur du placenta. } Agave dépourvu de hampe.
3 mai....	29,5	102,7	26,2	64,7	38,5	Feuilles externes, partie inférieure. } Agave en pleine évolution. Hauteur de la hampe : 2 mètres.
Id.....	37,5	102,2	32,4	44	11,6	Id. le haut à 1m de la base. } Agave en pleine évolution. Hauteur de la hampe : 2 mètres.
Id.....	23,9	101,6	17,2	22,4	5,2	Feuilles plus rapprochées du centre. } Agave en pleine évolution. Hauteur de la hampe : 2 mètres.
Id.....	17,7	101,2	10,5	15,7	5,2	Petites feuilles tout à fait centrales. } Agave en pleine évolution. Hauteur de la hampe : 2 mètres.
Id.....	12	102,5	29,7	39,3	9,6	Le haut de la hampe. } Agave en pleine évolution. Hauteur de la hampe : 2 mètres.
Id.....	35	102,1	32,3	35,5	3,2	Le bas de la hampe. } Agave en pleine évolution. Hauteur de la hampe : 2 mètres.
Id.....	24	101,7	17	30,6	13,6	Cœur du placenta. } Agave en pleine évolution. Hauteur de la hampe : 2 mètres.

II. — *Influence des feuilles sur la matière sucrée contenue dans la hampe.*

DATES des expériences.	QUANTITÉ de suc pour 100 de la matière employée.	DENSITÉ du suc.	SUCRE POUR 1000 DE SUC.			OBSERVATIONS.	
			Avant inversion.	Après inversion.	Saccharose.		
23 mai....	46,4	101,3	20	25,1	5,1	Le bas de la hampe.	Agave dont les feuilles ont été enlevées depuis 12 jours.
Id....	32,7	101,2	16,8	21,6	4,8	Le haut id.	
24 Id....	48,5	102,2	36	45	9	Le bas id.	Agave n'ayant subi aucune mutilation.
Id....	23,6	102,2	20,8	36	15,2	Le haut id.	
29 Id....	42,8	101,7	25,6	31,7	9,1	Le bas id.	Feuilles enlev. depuis 9 jours; les rameaux floraux commencent à apparaitre.
Id....	29,2	101,6	18	24,5	6,5	Le haut id.	
30 Id....	38,8	102,3	31,8	46,9	15,1	Le bas id.	Agave intact; même taille et même terrain que le précédent.
Id....	24,1	102,3	25,7	37,1	11,4	Le haut id.	
31 Id....	48	101,8	30	36	6	Le bas id.	Feuilles mutilées en partie depuis plus d'un mois.
Id....	25,4	102	24,5	31,7	7,2	Le haut id.	
9 juin...	33,6	101,5	21,6	27	5,4	Le bas id.	Agave de petite dimension dont les feuilles sont enlevées depuis 12 jours.
Id....	23,1	101,6	19,3	25,7	6,4	Le haut id.	
10 Id....	36	102,2	30,8	43	12,2	Le bas id.	Feuilles enlev. depuis 13 jours; fleurs apparentes.
Id....	23	101,8	22,5	30,5	8	Le haut id.	
11 Id....	33,8	102,6	36	54	18	Le bas id.	Agave intact, de même taille et de même provenance que le précédent.
16 Id....	38	102,3	34,8	46,9	12,1	Le bas id.	Feuilles enlev. depuis 20 jours.
17 Id....	35	101,7	37	60	23	Le bas id.	Feuilles intactes.

III. — *Influence exercée par les rameaux floraux.*

DATES des expériences.	QUANTITÉ de suc pour 100 de la partie employée.	DENSITÉ du suc.	SUCRE POUR 1000 DE SUC. Avant inversion.	Après inversion.	Saccharose.	OBSERVATIONS.	
19 juin...	35,5	102,9	33,7	67,5	33,8	Partie infér. de la hampe.	Rameaux floraux enlevés depuis 7 jours.
Id....	43,7	102,3	33,7	49	15,3	Id.	Agave intact.
20 Id....	36,2	102,8	30	60	30	Id.	Le sommet de la hampe coupé depuis 2 mois.
25 Id....	38,5	102,5	33,7	54	20,3	Id.	Petit agave; fleurs enlevées depuis 14 jours.
Id....	44	102	31,7	45	13,3	Id.	Agave intact.
26 Id....	38	103	33,7	67,5	33,8	Id.	Fleurs enlev. depuis 15 j.
Id....	40	102,9	37,2	63,5	26,3	Id.	Agave intact.
27 Id....	35,3	103,5	31	77	46	Id.	Sommet enlevé dep. 2 mois
Id....	46,3	102,6	36	63,5	27,5	Id.	Agave intact.
29 Id....	35,7	102,4	37	54	17	Id.	Petit agave; fleurs mutilées en partie.
20 juillet..	30	102,8	34,8	60	25,2	Id.	Agave intact; les feuilles commenc. à s'atrophier.
Id....	33,2	104,1	41,5	154	112,5	Id.	Hampe coupée à 1^{m} du sol depuis 3 mois.
9 août....	31	103,1	27,6	72	44,4	Id.	Floraison compl.; feuilles desséchées.

I. L'examen comparatif de ces tableaux nous montre que la matière sucrée est inégalement distribuée dans les différentes parties de l'agave. Au moment où la hampe va paraître, c'est vers les régions inférieures des grandes feuilles externes que l'on rencontre le plus de sucre : l'extrémité des mêmes feuilles en contient moins, et là, la majeure partie du sucre ne se trouve plus, comme précédemment, à l'état de saccharose, mais sous forme de sucre interverti. Plus on se rapproche du centre, moins les feuilles contiennent de matière sucrée, et le sucre réducteur semble croître, tandis que le sucre de canne va en diminuant. Dans le placenta central, les deux espèces de sucre tendent à s'équilibrer.

Il n'a pas été possible de retirer des radicelles une quantité de suc suffisante pour procéder aux dosages d'une façon satisfaisante.

II. Nous voyons, d'autre part, que la matière sucrée n'est pas répandue dans les hampes d'une façon uniforme; elle domine vers le bas, et le sommet contient une plus forte proportion de saccharose. Dans les pieds non effeuillés, le sucre va constamment en croissant : cette augmentation porte sur le sucre de canne, tandis que le sucre réducteur reste à peu près stationnaire. Dans les pieds effeuillés, la matière sucrée, tout en augmentant progressivement, est toujours en moindre proportion : elle est presque entièrement constituée par du sucre interverti.

L'effeuillage exercerait donc une action directe sur la matière sucrée contenue dans la hampe : toutes les expériences sont concordantes sur ce point; la hampe paraît à peine affaiblie par cette opération, qui retarde un peu son évolution, mais ne l'arrête point.

III. L'efflloraison produisait une action toute contraire. Partout où l'on s'est opposé au développement des fleurs, soit en tronquant la hampe, soit en mutilant les organes floraux (cette mutilation a toujours été plus ou moins

incomplète, la longueur de la hampe se prêtant difficilement à cette exécution), la proportion de sucre de canne s'est accrue d'une façon très-notable, tandis que le sucre interverti n'a presque pas varié.

On remarquera également que la proportion du suc contenu dans la hampe reste sensiblement la même; elle est un peu plus forte vers le bas et paraît diminuer avec le temps. La densité de ce suc suit la marche ascendante du sucre. Son acidité, que j'ai dosée, à plusieurs reprises, n'a pas subi d'écart; elle peut être représentée en acide sulfurique monohydraté par une valeur oscillant entre 0,2 et 0,34 pour 1000. C'est la quantité trouvée dans le placenta; dans les feuilles, elle est plus élevée, elle atteint de 0,68 à 0,85.

En résumé, il est permis de conclure de ces expériences que non-seulement les feuilles, mais encore les fleurs jouent un rôle incontestable dans la formation du sucre contenu dans les hampes d'agave.

Comment s'opère cette transformation physiologique?

En présence du débat qui s'est élevé à ce sujet, le problème peut paraître encore loin d'être résolu; néanmoins il me semble difficile de refuser à la feuille la part la plus active dans cette élaboration.

SUR UN CAS REMARQUABLE DE RÉDUCTION DE L'ACIDE NITRIQUE ET D'OXYDATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE, AVEC PRODUCTION D'ALCOOL, SOUS L'INFLUENCE DE CERTAINS MICROZYMAS;

Par M. J. BÉCHAMP.

Il y a quelques années, M. A. Béchamp a fait voir que l'acétate de soude, l'oxalate d'ammoniaque étaient brûlés sous l'influence des ferments qui se développent dans leur

solution. Tandis que l'acétate de soude ou l'oxalate d'ammoniaque sont transformés en carbonates, il se forme une quantité très-appréciable d'alcool ([1]). Pendant cette action, l'oxygène de l'air enfermé dans les appareils est absorbé; mais la quantité de ce gaz contenue dans le carbonate produit est plus considérable que celle-là. On a conclu de là à la décomposition nécessaire de l'eau.

M. Méhay, dans une Note récemment publiée sous ce titre : *Sur un cas d'oxydation à froid de l'acide acétique dans les liquides neutres ou faiblement alcalins, en présence des azotates et des phosphates de soude et de potasse,* fait voir qu'un mélange d'acétate, de nitrate et de phosphate de soude peut fermenter : l'acétate de soude disparaît sous forme de carbonate; de l'azote se dégage. Il se forme en même temps une matière glaireuse, substance azotée, combustible, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et l'acide sulfurique monohydraté. M. Méhay admet que c'est au phosphate de soude qu'appartient la propriété de déterminer l'action. Il arrive enfin à conclure que « cette décomposition de l'acétate de potasse ou de soude rappelle tout à fait les fermentations, mais que c'est une fermentation provoquée uniquement par des réactions chimiques. »

Nous venons de voir que les fermentations de cet ordre étaient déjà connues. M. A. Béchamp avait de plus constaté que des mélanges d'acétate de soude, phosphate et carbonate de chaux et d'alun ammoniacal, subissaient la même transformation avec production d'alcool; mais il avait noté que ces transformations étaient corrélatives au développement d'êtres microscopiques (microzymas, bactéries, bac-

---

([1]) *Sur la fermentation alcoolique et carbonique de l'acétate de soude et de l'oxalate d'ammoniaque,* par M. A. Béchamp (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXI, p. 69).

téridies, mycélium grêle), causes des transformations observées. En effet, si, dans un mélange semblable, on empêche le développement des microzymas atmosphériques, les ferments n'apparaissent pas et le mélange reste inaltéré.

La conclusion à laquelle arrive M. Méhay est exactement l'opposé de celle-là. D'après l'auteur, la présence d'un être vivant n'est pas indispensable : une matière chimique comme le phosphate de soude suffit pour provoquer ces transformations. C'est pour vérifier l'opinion de M. Méhay que j'ai répété ses expériences.

Je vais démontrer que la matière glaireuse dont il a noté la formation est constituée par des ferments qui sont les agents des phénomènes observés par lui, et que, si l'on empêche leur apparition, le phosphate de soude est inactif. Ce sel n'est pas nécessaire, puisque l'acétate de soude peut fermenter sans aucune addition. Dans le cas étudié par M. Méhay, il ne contribue au développement de la matière glaireuse qu'en rendant le milieu plus favorable à la naissance, à l'évolution et à la nutrition des ferments qui la composent.

Dans ce qui suit, j'emploierai les moyens dont M. A. Béchamp s'est servi pour démontrer qu'une fermentation n'a lieu que sous l'influence d'êtres organisés. Je ferai voir que les ferments de la matière glaireuse de M. Méhay sont susceptibles de transformer la fécule et le glucose, et que la matière qui les constitue est semblable à celle des ferments analogues.

Le mélange de M. Méhay est composé de :

Acétate de soude...........	6gr
Nitrate de soude............	6
Phosphate de soude.........	6
Eau.....................	1000cc

Pour démontrer que ce mélange est incapable de fer-

menter et que l'action n'est due qu'aux ferments qui peuvent se développer, j'ai pris une partie de ce mélange bien filtré, et je l'ai créosoté bouillant (environ une goutte de créosote ou d'acide phénique pour 100 centimètres cubes). La solution est abandonnée pendant huit jours au contact de l'air; elle est alors placée à l'étuve et, deux mois après, la fiole, simplement couverte d'un papier, reste parfaitement limpide; aucun dégagement gazeux ne se manifeste, l'acétate de soude n'est pas oxydé, le nitrate est retrouvé intact.

Le 17 avril, 750 centimètres cubes de la même solution, non créosotée, sont abandonnés pendant le même temps au contact de l'air: des flocons s'y étaient déjà développés; après quoi l'appareil est placé dans une étuve dont la température est maintenue à 40 degrés environ. Trois jours après, de légères membranes flottent dans le liquide, et le dégagement gazeux commence; on voit nettement que c'est à leur contact que le gaz se produit, comme on voit, dans la fermentation alcoolique, l'acide carbonique se dégager à la surface du globule de levûre de bière. La quantité de ferment a paru augmenter jusqu'au 11 mai, époque où l'on a mis fin à l'expérience.

Le gaz dégagé est de l'azote, ainsi que l'avait noté M. Méhay. Au commencement, il est mélangé de traces d'oxygène provenant de l'air qui remplissait l'appareil. On recueillait 35 à 40 centimètres cubes d'azote par jour.

Le 4 mai, les flocons sont soumis à l'examen microscopique à l'aide de la combinaison objectif 5, oculaire 2, de Nachet. Ils apparaissent sous la forme de membranes granuleuses. Si on les écrase entre la lame mince et la lame porte-objet, on les voit se résoudre en une foule de petits ferments : microzymas libres et associés à deux et plusieurs grains, très-petites bactéries et petits vibrions, tous extrêmement mobiles; les vibrions surtout sont doués d'une très-grande rapidité de mouvement. Ces ferments sont extrême-

ment pâles, et je n'hésite pas à dire que, même avec le grossissement indiqué, quelqu'un qui n'est pas guidé par une théorie pourrait les laisser échapper.

Le 11 mai, les ferments sont soumis à un nouvel examen. Tout est dans le même état, sauf que les vibrions ont complétement disparu. Ce fait n'a pas lieu d'étonner; M. A. Béchamp a déjà fait voir que les vibrions ne constituent qu'un terme de transition entre le microzyma proprement dit et la bactérie.

Le liquide est filtré et les ferments sont recueillis.

Examen des ferments. — Le microscope suffirait déjà pour démontrer que la matière glaireuse de M. Méhay n'est pas seulement de la matière organique, mais de la matière organisée. J'ai cherché de plus à démontrer que ce sont de véritables ferments, en étudiant leur action sur d'autres substances, la fécule et le sucre de canne, afin d'établir qu'ils agissent comme d'autres ferments organisés connus.

On fait deux parts égales des ferments recueillis: l'une est introduite dans de l'empois de fécule créosoté, l'autre dans du bouillon de levûre sucré et créosoté.

Action sur la fécule. — L'expérience est commencée le 11 mai dans l'après-midi. Le 12 au matin, la liquéfaction est complète.

Le 15, on trouve les ferments dans le même état. Le mélange commence à devenir acide; il est coloré en bleu par la teinture d'iode.

Le 26, le réactif cupropotassique est réduit. Le liquide est franchement acide. Les ferments ont subi une régression; ils sont réduits en microzymas.

De l'empois témoin, exposé à l'air, n'avait pas subi de transformation dans le même temps.

Action sur le bouillon de levûre sucré et créosoté. —

La solution était formée de 100 grammes de bouillon de levûre et de 20 grammes de sucre de canne, le tout créosoté bouillant. La solution étant refroidie, on y introduit les ferments.

Une partie du mélange, sans addition de ferments, est placée comme témoin dans l'étuve, à côté de l'expérience, le 11 mai.

Le 12, les ferments sont dans le même état; la liqueur réduit énergiquement le réactif cupropotassique. Rien dans le témoin.

Le 26, tous les ferments sont transformés en microzymas, le liquide est très-acide.

Le témoin réduit très-légèrement le réactif cupropotassique, ce qui est dû à l'acidité naturelle du bouillon de levûre; rien d'organisé ne s'y est développé.

Le liquide fermenté étant analysé a fourni :

Acide acétique	0^{gr},042
Alcool absolu	0,858

Comme on le voit, la matière glaireuse de M. Méhay est bien véritablement un ferment.

Cette conclusion méritait d'être confirmée en essayant de déterminer la nature de la matière organique des tissus de ces ferments, et dans le but aussi de préciser davantage, par des déterminations numériques, les transformations subies par la matière fermentescible.

Dans l'expérience qui va être rapportée, on a recueilli toute la masse des ferments. Après les avoir lavés, séchés à 100 degrés, on les a traités par l'acide sulfurique concentré et laissés douze heures en contact. Le mélange a été étendu d'eau et la solution bouillie à volume constant pendant quelques heures; la solution acide a été saturée par le carbonate de chaux. Après filtration et concentration, on constate une réduction énergique du réactif cupropotassique. J'ai démontré ainsi qu'une substance analogue à la

cellulose, quelque matière glucogène, faisait partie des tissus de ces ferments.

Examen du liquide filtré de la fermentation. — Il est très-alcalin. M. A. Béchamp a fait voir que la destruction de l'acide acétique, de l'acide oxalique était corrélative de la production de l'alcool. Il s'en produit également dans l'expérience de M. Méhay.

Le liquide est distillé au bain de chlorure de calcium pour isoler l'alcool produit pendant la fermentation.

Alcool absolu................ 0gr,444

Le liquide alcoolique est oxydé par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique : on constate l'odeur de l'aldéhyde. La réaction terminée, on a distillé et saturé par la potasse caustique. L'acétate sec, traité par l'acide sulfurique, a dégagé l'odeur caractéristique de l'acide acétique. On avait donc réellement affaire à de l'alcool.

J'ai cherché ensuite à déterminer la quantité d'acide carbonique produit. Le liquide est très-alcalin. On dose alcalimétriquement la quantité de carbonate de soude produite :

Carbonate de soude...... 3gr,975.

Si l'on calculait la quantité de carbonate de soude produite par l'acétate, on trouverait 1gr,645, quantité trop faible; il faut donc que l'alcalinité soit augmentée par la destruction du nitrate. Celui-ci en fournirait 2gr,8; on devrait donc avoir

$$1^{gr},645 + 2^{gr},8 = 4^{gr},445.$$

Ce nombre étant trop fort, il était probable que la totalité de l'acétate ou du nitrate n'était pas détruite. Pour vérifier ce fait, le liquide total est acidulé par l'acide sulfurique et distillé à sec. On constate que, pendant la distil-

lation, il se dégage des vapeurs rouges en petite quantité, ce qui prouve que l'acide nitrique n'est pas directement réduit, mais passe d'abord à l'état de nitrite. Le liquide acide distillé est saturé par la baryte; on se débarrasse de l'excès de cette base par l'acide carbonique, on filtre et l'on évapore. Tout cristallise : il ne reste plus d'acétate; la totalité est du nitrate de baryte, $0^{gr},7$. Si l'on calcule maintenant la quantité de carbonate de soude correspondant à $0^{gr},7$ de nitrate de baryte, on trouve $0^{gr},302$, quantité qu'il faut retrancher des $4^{gr},445$ qu'aurait produits la masse totale de l'acétate et du nitrate. On obtient ainsi $4^{gr},143$, c'est-à-dire sensiblement le nombre trouvé par les dosages.

Quelle est l'origine des ferments observés ? M. A. Béchamp a montré que, si l'on examine attentivement les poussières de l'atmosphère qui se déposent, on trouve qu'elles sont presque uniquement composées de granulations moléculaires identiques à celles qu'il avait déjà trouvées dans la craie et qu'il appelle *microzymas* [1]. M. A. Béchamp a démontré que ces êtres étaient vivants et doués d'une activité très-grande comme ferments et qu'ils pouvaient, dans des conditions favorables, soit évoluer en bactéries de toutes espèces, ou produire des cellules.

Si, au contraire, on empêche ces êtres de se développer, les phénomènes de fermentation n'apparaissent pas; si, dans un milieu même très-altérable, on ajoute de la créosote, de l'acide phénique ou un antiseptique approprié, le milieu reste inaltéré; les microzymas atmosphériques peuvent bien y tomber, mais ces agents annulent complétement leur action et empêchent complétement aussi leurs évolutions.

---

[1] *Sur la nature essentielle des corpuscules organisés de l'atmosphère et sur la part qui leur revient dans les phénomènes de fermentation* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 629).

Il résulte de là qu'au début de l'expérience la solution ne doit contenir que des microzymas. C'est ce que j'ai constaté en la répétant; c'est celle qui a fourni les ferments pour la saccharification dont il a été parlé.

J'ai employé 1 litre du mélange, que j'ai laissé au contact de l'air pendant six jours. On ne trouve à ce moment que de rares microzymas; aucune autre forme n'apparut. L'appareil est placé, le 8 mai, dans l'étuve, le tube abducteur plongeant dans le mercure.

Pendant quatre jours, l'oxygène de l'air contenu dans la fiole est absorbé; le mercure monte à une hauteur de $0^{m},055$ dans le tube abducteur, puis, le 12, le dégagement gazeux commence. Comme la première fois, on constate que c'est de l'azote pur.

On met fin à l'expérience le 26. On trouve, comme dans celle du 17 avril, que les flocons en suspension sont formés par des microzymas libres et associés et de petites bactéries que l'on met facilement en liberté par l'écrasement.

On constate encore que l'alcool s'est produit : $0^{gr},298$. Le liquide est plus alcalin que le mélange primitif. On dose alcalimétriquement le carbonate de soude formé.

Carbonate de soude formé......... $4^{gr},24$.

Enfin on distille le liquide en présence de l'acide sulfurique. On remarque encore un dégagement de vapeurs rouges en petite quantité; le liquide distillé est très-acide. On le sature par la baryte, on traite par un courant d'acide carbonique pour enlever l'excès de cette base, on filtre et l'on évapore. Tout cristallise; il ne reste plus une trace d'acétate, la totalité est formée par du nitrate de baryte.

Si, comme la première fois, nous calculons le carbonate de soude que devrait produire le mélange, nous trouverons :

Carbonate de soude produit par l'acétate....	$2^{gr},5$
Carbonate de soude produit par le nitrate....	3,7
Carbonate total............	6,2

Or il nous reste une quantité de nitrate de baryte qui représenterait $1^{gr},8$ de carbonate. Cette quantité, retranchée de la totalité que produirait le mélange, donne $4^{gr},4$, c'est-à-dire sensiblement le nombre trouvé expérimentalement.

D'après l'absorption considérable d'oxygène atmosphérique dont je viens de parler, j'ai pensé que ce gaz était indispensable à ce genre de microzymas pour évoluer et pour opérer la fermentation des sels employés, ou que tout au moins la présence de ce gaz était nécessaire pour que l'action commençât. J'ai tâché de démontrer ce fait.

Le 22 avril, on dissout dans 1 litre d'eau la quantité voulue des sels indiqués par M. Méhay. On expose à l'air le mélange pendant six jours, puis on sature le liquide d'acide carbonique et l'on en remplit l'appareil. Des ferments s'étaient développés, ayant les mêmes caractères que ceux qui ont été décrits dans les précédentes expériences : microzymas libres et associés. On place dans l'étuve, dont la température est de 40 degrés.

Le lendemain, les ferments sont tombés au fond, et jusqu'au 26 mai il ne s'est pas dégagé une trace de gaz, quoique, à deux reprises, on fît passer un courant d'air dans le mélange. On dirait que le manque d'oxygène a empêché l'évolution typique des microzymas atmosphériques; et, en effet, on ne découvre au microscope que des microzymas libres et associés et seulement un très-petit nombre de très-petites bactéries. Ces ferments sont en minime quantité. Le mélange est moins alcalin que dans les autres expériences.

Carbonate de soude dosé alcalimétriquement..... $1^{gr},95$.

Dans les autres cas, nous avons trouvé plus de 4 grammes pour le même temps.

Le liquide distillé avec l'acide sulfurique dégage d'abondantes vapeurs rouges, témoins de la présence des nitrites. La réduction a donc été moins énergique et fait comprendre pourquoi il ne s'est pas dégagé d'azote. Le liquide est saturé par la baryte, traité par l'acide carbonique, filtré et évaporé : tout cristallise. On traite par l'alcool, et l'on trouve une petite quantité d'acétate non détruit; le nitrate de baryte pèse $3^{gr},7$. On voit, d'après cela, combien la marche des transformations a été ralentie. Cependant de l'alcool s'était produit, mais en très-petite quantité :

Alcool absolu .... $0^{gr},18$.

Cette dernière expérience constitue une nouvelle preuve de l'inactivité personnelle du phosphate de soude, et prouve, au contraire, que l'intensité de l'action est en rapport avec la quantité et la qualité des ferments développés. Il est donc démontré, une fois de plus, que les phénomènes de fermentation proprement dits sont toujours des phénomènes de nutrition. Enfin, dans cette expérience, nous assistons à un mode de synthèse de la matière organique, dans lequel l'appareil est l'organisme le plus simple que l'on connaisse, le microzyma, et pour matériaux, le carbone et l'hydrogène de l'acétate de soude, l'azote de l'acide nitrique. Le phosphate de soude et les matières minérales ambiantes fournissent les autres éléments dont un organisme a besoin pour se constituer.

MÉMOIRE
SUR LA TEMPÉRATURE MOYENNE DE LA SURFACE DU SOLEIL;

PAR M. JULES VIOLLE.

CHAPITRE PREMIER.

DÉFINITIONS.

Quelle est la *température moyenne de la surface du Soleil?* Telle est la question à laquelle j'ai essayé de répondre par les recherches dont j'ai déjà eu l'honneur de soumettre quelques résultats à l'Académie, dans diverses Notes insérées aux *Comptes rendus* depuis le 18 mai 1874.

La première question qui se pose au début d'un Mémoire sur ce sujet est de savoir ce qu'il faut entendre par ces mots : *température moyenne de la surface du Soleil.* En effet, la constitution si complexe du globe solaire, la diathermanéité plus ou moins parfaite des couches extérieures, le mélange des radiations calorifiques venant des régions profondes avec celles qui émanent directement de la photosphère, toutes ces causes semblent s'opposer à une notion exacte de la température en un point de la surface du Soleil, et par suite à une définition précise de la température moyenne. Les principes ordinaires de la thermométrie s'appliquent cependant ici sans difficulté.

D'une manière générale, lorsqu'un corps émet des radiations calorifiques ou lumineuses, ces radiations ne proviennent pas seulement des molécules appartenant à la surface extérieure du corps, mais encore des molécules situées à une certaine profondeur au-dessous de la surface, de sorte que l'on a toujours à considérer une couche rayonnante d'une certaine épaisseur. On peut donc légitimement

étendre au Soleil, quelle que soit sa constitution extérieure, les définitions relatives aux autres sources de chaleur. L'épaisseur de la couche rayonnante en chaque point sera définie, comme d'habitude, par la distance à la surface extérieure des dernières molécules dont la radiation soit sensible au delà de cette surface. On appellera alors *température de la surface en un point* la température qu'accuserait en ce point un thermomètre à air placé à la surface et soumis à l'action de toute la file des molécules qui s'étendent de ce point à la limite intérieure de la couche rayonnante.

La *température vraie* du Soleil sera la moyenne des températures des divers points de la surface, définies comme je viens de le dire.

On voit aussi ce qu'il faudra entendre par *pouvoir émissif du Soleil en un point donné* de la surface; ce sera le rapport entre l'intensité de la radiation émise en ce point et l'intensité de la radiation qu'émettrait un corps doué de pouvoir émissif égal à l'unité et porté à la température de la surface du Soleil au point considéré; de sorte que l'on pourrait aussi définir la température vraie du Soleil « la température que devrait posséder un corps de même diamètre apparent que le Soleil, pour que ce corps, doué d'un pouvoir émissif égal au pouvoir émissif moyen de la surface du Soleil, émît dans le même temps la même quantité de chaleur qu'émet le Soleil ».

Il est également important de considérer ce que plusieurs physiciens ont pris pour mesure de la température du Soleil, et que, pour éviter toute confusion, j'appellerai la *température effective* de la surface du Soleil. Cette température effective, dont la connaissance nous touche peut-être encore davantage que celle de la température vraie, en ce qu'elle répond directement à l'intensité de la radiation calorifique du Soleil, cette température, dis-je, peut se définir « la température qu'il faudrait supposer à un disque

de même diamètre apparent que le Soleil, pour que ce disque, doué d'un pouvoir émissif égal à l'unité, nous envoyât dans le même temps la même quantité de chaleur que nous envoie réellement le Soleil ».

J'indiquerai d'abord dans ce Mémoire les procédés que j'ai suivis pour déterminer l'intensité de la radiation solaire, et par suite la température effective du Soleil ; je montrerai ensuite comment de la connaissance de cette température on peut conclure avec une certaine probabilité la température vraie de la surface solaire. Je rappellerai en premier lieu les travaux antérieurs, m'attachant surtout à la discussion des méthodes employées.

CHAPITRE II.

MESURE DE LA CHALEUR SOLAIRE.

I. — *Observations antérieures.*

La quantité de chaleur que le Soleil envoie en un point de notre globe s'évalue par l'échauffement d'un thermomètre placé en ce point, déduction faite de l'influence des causes extérieures. Éliminer autant que possible ces causes, déterminer exactement les effets de celles qui subsistent, tel doit être le but de l'expérimentateur. Voyons comment il a été atteint par les divers physiciens qui se sont occupés de cette importante question.

De Saussure [1], un des premiers, a essayé de mesurer l'intensité de la radiation solaire. Son appareil, nommé *héliothermomètre,* consistait en un thermomètre dont le réservoir noirci était logé dans une boîte en liége recouverte à l'intérieur de noir de fumée et fermée en dessus par des lames de verre transparentes. La boîte étant

---

(1) De Saussure, *Voyages dans les Alpes*, Neuchâtel, t. IV, p. 88 et 227; 1803.

orientée de manière à recevoir les rayons solaires normalement aux lames de verre, il observait l'échauffement pendant un temps déterminé. L'appareil imaginé par Herschel ([1]) et nommé par lui *actinomètre* est peu différent. Le même instrument a été adopté par MM. Forbes et Kœmtz ([2]) dans leur longue série de recherches sur l'absorption des rayons par l'atmosphère, recherches dans lesquelles l'influence du refroidissement fut soigneusement corrigée : prenant, par exemple, une minute pour durée de l'exposition au Soleil, on notait la marche du thermomètre à l'ombre une minute avant, puis une minute après la minute d'insolation. Pour éviter les erreurs d'observation, on observait pendant onze minutes, le thermomètre était exposé à la lumière solaire dans les deuxième, quatrième, sixième, ... minutes; les échauffements observés étaient corrigés des variations observées pendant les première, troisième, cinquième, ... minutes, durant lesquelles un écran était interposé entre le Soleil et l'héliothermomètre, et l'on prenait la moyenne des cinq mesures ainsi effectuées.

C'est encore un instrument semblable qu'a employé M. Waterston ([3]) dans les très-remarquables expériences dont je parlerai plus tard. Nous le retrouvons enfin entre les mains de M. Frankland ([4]), à Davos où, avec les thermomètres *in vacuo*, il lui a servi pour comparer les intensités de la radiation aux diverses heures de la journée.

Cette comparaison est, en réalité, tout ce que l'on peut demander à l'héliothermomètre et il suffit alors d'opérer comme de Saussure, c'est-à-dire de noter simplement à chaque observation la température de l'instrument et la

---

([1]) J. Herschel, *Mem. astr. Soc.*, t. X, 1838; et *Results of astronomical observations made at the Cape of Good Hope*, 1847.

([2]) *Philosophical Magazine*, septembre 1842.

([3]) *Philosophical Magazine*, t. XIX, p. 338; 1860.

([4]) *Philosophical Magazine*, 1874.

température de l'air ambiant. Mais on ne saurait appliquer aucune analyse un tant soit peu précise aux nombres fournis par un instrument dans lequel le moindre changement de forme ou de position altère complétement les résultats. En voici une preuve bien nette :

Le 2 septembre 1874, j'avais, au sommet du Moucherotte (à l'altitude de 1906 mètres), deux boîtes noires garnies de ouate et fermées chacune par une glace. Je les avais fait construire aussi identiques que possible et toutes deux accusèrent bien exactement la même température au Soleil : à midi, elles me donnèrent 70 degrés, la température de l'air étant 19 degrés; excès 51 degrés. A la même heure deux de mes actinomètres marquaient : fermés 19°,2, ouverts 32°,3; excès 13°,1.

Le lendemain, 3 septembre, l'une des boîtes ayant été descendue au pied de la montagne (à l'altitude de 213 mètres), ainsi que l'un des actinomètres, on nota :

	Température de l'air.	Boîte noire.	Excès.
h m	o	o	o
9.00	23,0	66	43,0
Midi	25,7	80	54,3
1.30	26,4	75	48,6

On observait en même temps à l'actinomètre :

	Température de l'enceinte.	Température du thermomètre.	Excès.
h m	o	o	o
9.00	16,4	26,3	9,9
Midi	17,5	28,6	11,1
1.30	»	»	»

Pendant ce temps, je lisais, au sommet du Moucherotte à la boîte noire :

	Température de l'air.	Boîte noire.	Excès.
	o	o	o
Midi	20,0	68,2	48,2

et à l'actinomètre :

	Température de l'enceinte.	Température du thermomètre.	Excès.
	o	o	o
Midi........	21,15	34,15	13,0

Quelques nuages très-élevés passèrent par intervalles devant le Soleil vers midi : de là, au lieu de 51 degrés comme la veille, le nombre 48°,2 donné par la boîte noire conservée au sommet. Mais comment comprendre l'excès 54°,3 marqué à la même heure par la boîte noire inférieure, sinon par ce fait, que le thermomètre de cette boîte, ayant dû être démonté pour le transport au bas de la montagne, n'avait sans doute pas été remis exactement à la même place à l'intérieur de l'enceinte? Cette influence du plus petit dérangement dans l'appareil en montre nettement toute la complication. Je ne parle pas du vice de construction résultant de la présence de glaces de verre qui ne laissent arriver au thermomètre qu'une radiation affaiblie dans un rapport inconnu à l'avance.

Malgré tout, l'instrument conserve cependant, vu sa simplicité, certains avantages, quand on ne cherche qu'une indication des variations de l'intensité dans une même journée, en prenant soin d'éviter tout dérangement de l'appareil. Ainsi les deux séries suivantes :

22 *décembre* 1873. *Davos* (Frankland).

h m	o
9.45........................	75
10.15........................	85
Midi........................	100 (¹)
12.35........................	102,8
2.00........................	105

(¹) Le ciel a été presque tout le temps sans nuage, sauf vers midi 40.

16 *juillet* 1874. *Grenoble* (VIOLLE).

h m	o
9.15	71 (1)
10.00	73
11.00	74
Midi	83
1.00	80,9 (2)
1.45	78,5

tout en ne permettant aucun rapprochement entre les nombres fournis par deux appareils différents, donnent chacune séparément une idée assez nette de l'intensité de la radiation solaire aux diverses heures de la journée.

Mais, à ce point de vue, la boule de Gasparin me paraît bien préférable : c'est une sphère en cuivre mince, de 10 centimètres de diamètre, noircie à l'extérieur et logeant à son centre la boule d'un thermomètre dont la tige passe au dehors. L'appareil est porté par un piquet que l'on plante au Soleil ; il se trouve toujours orienté et nous n'avons plus ces glaces de verre qui constituent un grave défaut de l'héliothermomètre. L'effet du vent sur les boules de Gasparin est faible ; elles peuvent donc servir avantageusement à des mesures d'intensité relative. Mais, s'il s'agit d'une mesure absolue, les mêmes difficultés reparaissent : la moindre variation dans le diamètre ou dans le poids de l'enveloppe se traduit immédiatement par une différence dans les indications thermométriques ; les résultats observés n'ont pas un sens plus net que ceux fournis par l'héliothermomètre. Les thermomètres dans le vide d'Arago, récemment repris par divers physiciens et particu-

(1) Quelques nuages passent devant le Soleil de $9^h\,15^m$ à 10 heures.

(2) Des nuages passent de nouveau devant le Soleil entre 1 heure et $1^h\,45^m$; et, à $1^h\,45^m$, le ciel se couvre complétement.

lièrement par M. Marié-Davy, me paraissent moins avantageux que les boules de Gasparin; toutefois je ne les ai pas encore étudiés suffisamment pour me prononcer définitivement à leur égard.

Pouillet, à qui l'on doit les mesures les plus importantes de la chaleur solaire, a employé deux appareils différents, qu'il nomme *pyrhéliomètre direct* et *pyrhéliomètre à lentille*.

Le pyrhéliomètre direct consiste en un vase plat, trèsmince, d'argent ou de plaqué d'argent, rempli d'eau et muni d'un thermomètre. Le bouchon qui fixe le thermomètre au vase s'adapte à un tube de métal soutenu par deux collets dans lesquels il joue librement, en sorte qu'on peut faire tourner tout l'appareil autour de l'axe du thermomètre pour agiter l'eau du vase et rendre la température uniforme dans toute sa masse. La base supérieure du vase, qui reçoit l'action solaire, est soigneusement noircie au noir de fumée; on la maintient perpendiculaire aux rayons en s'arrangeant de manière que l'ombre du vase couvre toujours un cercle monté perpendiculairement à l'axe vers l'autre extrémité du tube. On opère avec cet appareil comme j'ai déjà indiqué qu'on le faisait avec l'actinomètre de de Saussure. En effet, « l'expérience, dit Pouillet, se fait de la manière suivante : l'eau du vase étant à peu près à la température ambiante, on tient le pyrhéliomètre à l'ombre, mais très-près du lieu où il doit recevoir le Soleil; on le dispose de manière qu'il voie la même étendue du ciel, et là, pendant quatre minutes, on note de minute en minute son réchauffement ou son refroidissement; pendant la minute suivante, on le place derrière un écran et on l'oriente de telle sorte qu'en ôtant l'écran à la fin de cette minute, qui sera la cinquième, les rayons solaires le frappent perpendiculairement. Alors, pendant cinq minutes, sous l'action du Soleil, on note de minute en minute son réchauffement, qui devient très-ra-

pide, et l'on a soin de maintenir l'eau sans cesse en agitation; à la fin de la cinquième minute, on remet l'écran, on retire l'appareil dans la première position et pendant cinq minutes encore on observe son refroidissement.

» Soient g le réchauffement qu'il a éprouvé pendant les cinq minutes de l'action solaire, r et r' les refroidissements qu'il a subis pendant les cinq minutes qui ont précédé cette action et pendant les cinq minutes qui l'ont suivie : l'élévation de température t produite par la chaleur du Soleil est

$$t = g + \frac{r + r'}{2};$$

et, si M est la masse en eau de l'appareil, cette élévation de température t correspond à une quantité de chaleur Mt, tombée en cinq minutes sur la surface S du vase, c'est-à-dire à une quantité

$$\frac{M}{5S}t,$$

reçue une minute par 1 centimètre carré de surface. »

Le pyrhéliomètre à lentille se compose d'une lentille de 25 centimètres de diamètre et 60 centimètres environ de distance focale, au foyer de laquelle se trouve un vase d'argent ou de plaqué d'argent contenant 600 grammes d'eau; la forme du vase et la disposition de la lentille sont combinées de telle sorte que, pour toutes les hauteurs du Soleil, les rayons tombent perpendiculairement sur la lentille et sur la face du vase qui est destinée à les recevoir au foyer et à les absorber.

« Les expériences se font comme avec l'appareil précédent, et les quantités de chaleur qui tombent en une minute sur chaque centimètre carré se déterminent par une formule analogue; seulement il y a une correction de plus à faire pour la quantité de chaleur que la lentille absorbe et cette correction, *qui est au minimum le* $\frac{1}{8}$ *de la*

chaleur incidente, se fait par la comparaison des résultats obtenus avec la lentille et avec l'appareil direct. »

C'est donc au pyrhéliomètre direct que se rapportent finalement toutes les mesures de Pouillet, et cet instrument est défectueux sous plus d'un rapport. Le défaut le plus grave, si grave même qu'il doit faire renoncer entièrement à l'appareil, consiste en ce que le thermomètre de l'instrument n'indique nullement la température de la surface exposée aux rayons solaires. Cela saute aux yeux dans toute expérience faite avec le pyrhéliomètre : que l'on expose en effet l'instrument au Soleil pendant cinq minutes, en ayant soin d'agiter tout le temps, comme le recommande Pouillet, qu'on retire ensuite le pyrhéliomètre à l'ombre et l'on verra le thermomètre monter pendant encore près d'une minute ; quand ensuite on reviendra au Soleil, on observera un retard analogue dans la marche du thermomètre. J'ai fait un assez grand nombre d'observations avec un pyrhéliomètre que Ruhmkorff m'a construit bien exactement sur le modèle de celui de Pouillet et qui était muni d'un excellent thermomètre de Fastré ; j'ai toujours observé ce retard. Je ne citerai que quelques nombres :

1er mai 1874. *Température de l'air, 17 degrés.*

h m	o	
1.0	33,0	Ombre.
1.1	32,6	»
1.2	32,2	»
1.3	31,8	»
1.4	31,5	»
1.5	31,20	Soleil.
1.6	31,45	»
1.7	31,70	»
1.8	32,00	»
1.9	32,25	»

h m	o	
1.10.............	32,5	Ombre.
1.11.............	32,3	»
1.12.............	32,0	»
1.13.............	31,7	»
1.14.............	31,4	»
1.15.............	31,1	Soleil.
1.16.............	31,4	»
1.17.............	31,6	»
1.18.............	32,0	»
1.19.............	32,2	»

Dans ces conditions, il me semble impossible d'évaluer l'échauffement ou le refroidissement de la surface rayonnante pendant chaque phase de l'expérience.

M. Dufour ([1]) a essayé dernièrement de remédier à ce vice de l'appareil de Pouillet, en modifiant la manière d'expérimenter : « à la cinquième minute, l'instrument était ramené à l'ombre ; sa température continuait à s'élever et le maximum était atteint à six minutes, plus ou moins quelques secondes. Lorsque l'appareil avait sûrement fourni son maximum, on le replaçait quelques moments au Soleil, de manière à le réchauffer d'environ 1 degré, puis on le retirait à l'ombre et l'on observait le refroidissement ». Cette observation servait à corriger, comme d'habitude, les indications fournies par l'instrument au Soleil. L'avantage de ce mode opératoire est douteux ; l'auteur reconnaît lui-même que « sa méthode n'est assurément pas irréprochable et laisse place encore à des incertitudes ».

On ne s'étonnera pas d'ailleurs de voir la température de l'eau du pyrhéliomètre si différente de celle de la face

([1]) Dufour, *Réflexion de la chaleur solaire à la surface du lac Léman* (*Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles*, n° 69, vol. XII, et *Archives de Genève*, t. XLI, p. 129; 1873).

rayonnante de l'appareil, pendant toute l'expérience, si l'on se rappelle la mésaventure arrivée à Péclet lors de ses premières expériences pour mesurer les conductibilités calorifiques des métaux. La plaque à étudier formant le fond d'un calorimètre plongé dans un grand vase plein d'eau à 100 degrés, la nature de la plaque se montra sans influence sur la quantité de chaleur transmise au calorimètre dans un temps donné. Frappé de ce résultat singulier, Péclet en chercha la cause et reconnut qu'elle résidait dans la viscosité de l'eau qui, malgré les agitateurs employés, ne se renouvelait pas facilement au contact de la lame métallique, de sorte que la chaleur avait en réalité trois plaques à traverser, la plaque en expérience et deux plaques d'eau immobilisées sur les deux faces du métal. On ne put se débarrasser à peu près de ces deux lames d'eau que par l'emploi d'un double système de brosses frottant les deux faces de la plaque métallique. L'agitation très-imparfaite du liquide dans le pyrhéliomètre de Pouillet laisse de même, sans aucun doute, une couche d'eau adhérente à la face supérieure de la boîte, et cette couche, mauvaise conductrice, est certainement le principal obstacle à un équilibre rapide de température. M. Tyndall a cherché à remédier à cet inconvénient capital en remplaçant l'eau par du mercure dans une boîte d'acier; ce perfectionnement ne fait cependant pas disparaître entièrement le retard observé dans les indications du pyrhéliomètre, et il faut reconnaître que ce retard enlève à l'appareil toute précision.

Aussi me semble-t-il sans intérêt d'entrer dans le détail des autres critiques assez nombreuses que l'on peut adresser, et que l'on a adressées, en effet, à l'appareil de Pouillet.

Il faut cependant encore noter que le pyrhéliomètre n'est au fond qu'un thermomètre à gros réservoir sur lequel, outre le rayonnement solaire, agissent librement toutes les

radiations étrangères : il y a là une cause d'erreur évidente que nous retrouvons en général dans tous les thermomètres nus. L'héliothermomètre de de Saussure et les appareils, y compris l'actinomètre de M. Crova ([1]), construits sur ce type, sont du moins munis d'une boîte constituant autour du thermomètre un écran qui le préserve à peu près complétement des influences extérieures. Mais la seule disposition qui mette réellement à l'abri de toute erreur de ce côté est celle employée d'abord par Pouillet ([2]), qui a ensuite adopté, comme nous l'avons vu, une méthode différente, puis par M. Waterston ([3]), le P. Secchi ([4]), M. Ericsson ([5]), M. Soret ([6]) et moi-même ([7]), et qui consiste à placer le thermomètre dans une *enceinte à température uniforme, constante et rigoureusement connue*. Un trou percé dans cette enceinte laisse pénétrer les rayons solaires qui viennent librement frapper la boule du thermomètre. M. Waterston avait, comme Pouillet d'ailleurs, conservé devant l'orifice d'admission les glaces de de Saussure ; mais, dans un actinomètre bien construit, l'ouverture d'admission est vue de la boule du thermomètre sous un angle assez faible pour qu'on puisse, sans aucun inconvénient, la laisser librement ouverte, et l'on doit alors enlever les glaces, car on supprime ainsi une absorption qu'il est bien difficile d'estimer exactement.

A côté de ces actinomètres à enceinte isotherme, se place

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 1205 ; 1875.

([2]) POUILLET, *Éléments de Physique expérimentale et de Météorologie*, 1830, 1re édition, t. II, p. 703.

([3]) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXIII, p. 497 ; 1862.

([4]) SECCHI, *le Soleil*, 1re édition, p. 266.

([5]) *Nature*, t. VI, p. 344 ; 1872.

([6]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 256 ; 1867, et t. LXVI, p. 810 ; 1868.

([7]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1816 ; 1874.

la pile thermo-électrique. Déjà utilisée par le P. Secchi ([1]) pour déterminer la température relative des différents points du Soleil, elle a été particulièrement appliquée par M. Desains ([2]) à l'étude de la radiation solaire. C'est évidemment l'instrument le plus sensible que l'on puisse employer à la réalisation de la méthode imaginée par Herschel et fondée sur l'observation de la vitesse initiale de réchauffement du thermomètre soumis à la radiation : l'action impulsive communiquée à l'aiguille du thermo-multiplicateur est proportionnelle à cette vitesse et proportionnelle par conséquent à l'intensité de la radiation. Remarquons, en outre, que, la pile thermo-électrique étant un thermomètre différentiel convenablement protégé contre les variations brusques des influences extérieures, on retrouve sous une autre forme la précision que présentent les actinomètres pourvus d'une enceinte à température invariable. Mais la constante de l'appareil ne pouvant se déterminer que par comparaison avec un thermomètre ordinaire, et cette comparaison devant être répétée avant chaque série d'expériences, la pile thermo-électrique ne présente aucun avantage pour une mesure absolue de l'intensité calorifique de la radiation solaire, et elle ne convient, en réalité, qu'à des mesures d'intensité relative auxquelles suffisent des instruments moins délicats. Les mesures absolues se font au contraire sans difficulté avec l'actinomètre dont je me suis servi.

J'ai déjà dit que cet appareil consistait essentiellement en un thermomètre à boule noircie, placé dans une enceinte à température constante, c'est-à-dire qu'il reposait sur le principe d'après lequel Pouillet avait dirigé ses premières recherches et qui a été dernièrement repris par

---

([1]) Secchi, *le Soleil*, 2e édition, t. I, p. 203; expériences de mars 1852.

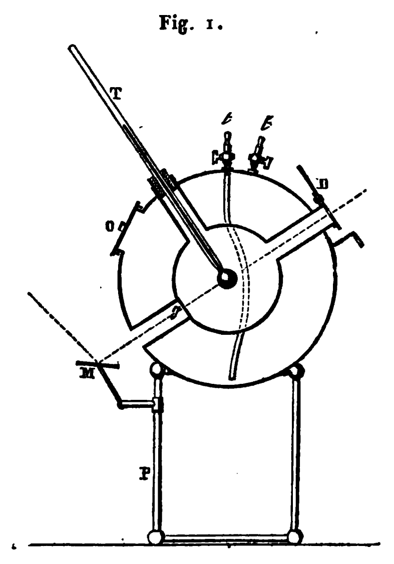
([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 1133; 1869; t. LXXVIII, p. 1455; 1874; et t. LXXX, p. 1420; 1875.

divers physiciens. Il ne suffit pas toutefois de donner à l'enceinte une température uniforme et constante pour régulariser le rayonnement de l'enveloppe de manière à rendre l'appareil toujours comparable à lui-même. Si l'on néglige les dispositions prises par Dulong et Petit dans leur grand travail sur le rayonnement, si l'on oublie les résultats de l'importante révision de ce travail par MM. de la Provostaye et Desains, on emploiera des enceintes cylindriques et de petites dimensions, causes de perturbations inévitables au moindre changement dans la disposition relative des diverses pièces de l'instrument. On évite toute erreur en prenant une enceinte sphérique de dimensions suffisantes.

II. — *Appareil et mode d'observation.*

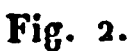
Mon actinomètre se compose donc de deux enveloppes

Fig. 1.



sphériques concentriques en laiton. L'enveloppe intérieure, de 15 centimètres de diamètre, constitue l'enceinte au

centre de laquelle se trouve la boule du thermomètre T (*fig.* 1 et 2) soumis à l'expérience. C'est un thermomètre à réservoir sphérique et à tige cylindrique étranglée extérieurement au voisinage de la boule sur une longueur d'environ 15 millimètres. Le diamètre du réservoir varie de 5 à 15 millimètres; la tige est divisée en $\frac{1}{5}$ de degré : on


Fig. 2.



pourra donc toujours, dans les circonstances les plus défavorables, faire les lectures à $\frac{1}{10}$ de degré près. La boule du thermomètre est recouverte de noir de fumée; l'enceinte est également noircie intérieurement et elle est maintenue à température constante par de la glace ou du névé entassé entre les deux enveloppes, ou par un courant d'eau continu fourni par les conduites de la ville et circulant entre les deux boules : un trou O muni d'un bouchon à vis et deux tubes à robinet *t* et *t'* satisfont à l'un ou l'autre

usage. La boule extérieure a 23 centimètres de diamètre; elle a été soigneusement polie sur sa surface externe et elle est, en outre, protégée par des écrans, non représentés sur la figure, qui laissent libre seulement l'ouverture d'admission. Cette ouverture est à l'une des extrémités d'un tube de laiton de $17^{mm},5$ de diamètre, dirigé suivant l'un des rayons de la sphère et débouchant, d'autre part, dans la boule intérieure. L'extrémité libre du tube d'admission porte un diaphragme mobile D percé de trous circulaires de diverses grandeurs. Trois autres tubes traversent encore, suivant des rayons, l'espace compris entre les deux sphères; deux d'entre eux, placés l'un à 45 degrés, l'autre à 90 degrés du tube d'admission, servent l'un ou l'autre, suivant les circonstances, à laisser passer la tige du thermomètre; le troisième, fermé par une glace dépolie et légèrement noircie *g*, est dirigé suivant le prolongement du tube d'admission et permet de constater que les rayons solaires tombent bien exactement sur la boule du thermomètre : il laisse voir en effet l'ombre du thermomètre directement ou dans un petit miroir M articulé à l'un des pieds P du support. On peut aussi, le thermomètre une fois mis en place, se repérer, comme dans les héliostats, sur la tache lumineuse que projette le trou d'un diaphragme monté à l'extrémité d'une tige parallèle au tube d'admission. L'orientation convenable de l'appareil s'obtient d'ailleurs sans peine, grâce à sa forme sphérique, qui permet de le faire tourner graduellement dans un anneau circulaire servant de support.

Ajoutons enfin que l'instrument est facilement transportable : le pied se démonte et se loge sous un très-petit volume dans le sac de voyage; quant à l'appareil même, il se saisit par une courroie passée aux robinets d'arrivée et de sortie de l'eau et se porte sur le côté, à la manière d'une gourde. Le thermomètre s'enlève et voyage dans un étui; on n'a pas à se préoccuper, en effet, des légères

erreurs inévitables dans le nouveau centrage de la boule lorsqu'on le remettra en place, la forme et les dimensions de l'enceinte assurant dans tous les cas la parfaite comparabilité des résultats.

La marche d'une expérience est la suivante : tous les tubes étant soigneusement fermés et le thermomètre installé, on lit la température (laquelle est stationnaire si tout est bien réglé depuis un temps suffisant); puis on ouvre le tube d'admission, après avoir amené en face du tube tel trou du diaphragme que l'on juge convenable. Maintenant dès lors l'appareil toujours exactement orienté, on note de minute en minute (ou de demi-minute en demi-minute) la température accusée par le thermomètre, jusqu'à ce que cette température soit devenue stationnaire, ce qui demande environ un quart d'heure. L'état stationnaire atteint, on supprime la radiation solaire par un jeu convenable du diaphragme et l'on suit la marche descendante du thermomètre en opérant exactement comme dans la première phase de l'expérience. De ces mesures on déduit immédiatement la vitesse de la variation de température éprouvée par le thermomètre pendant l'une et l'autre période de l'expérience, et, par suite, la quantité de chaleur reçue du Soleil, en s'appuyant sur la remarque suivante :

« Que l'on désigne par $f(t)$ la fonction de la température t qui représente le rayonnement d'un thermomètre noirci, lorsque ce thermomètre, dans une enceinte à température t, sera arrivé à une température θ sous l'action d'une source incandescente à température T, on aura l'équation

$$\omega[f(\mathrm{T})-f(t)]=(\mathrm{V}+\mathrm{U})\mathrm{M},$$

V étant la vitesse du réchauffement que le thermomètre éprouve à la température θ, sous l'action des rayons incidents, U la vitesse de refroidissement qu'il aurait à cette

même température θ si l'on interceptait l'action de la source et M la valeur du thermomètre réduit en eau. Quand la source est incandescente, $f(T)$ est incomparablement plus grande que $f(t)$, et l'équation se réduit à

$$\omega f(T) = (V + U)M;$$

V + U est donc une quantité constante, pourvu que T ne varie pas. Par conséquent, si, après avoir observé pendant quelques minutes le réchauffement du thermomètre exposé à la radiation incidente, on intercepte cette dernière et qu'on observe alors le refroidissement, on trouvera qu'en effet à chaque valeur de θ répond une même valeur constante de V + U, quoique séparément V et U changent avec θ. Cette somme constante représente l'action de la source et, si on la multiplie par la valeur en eau de la portion du thermomètre qui s'échauffe, on a l'expression numérique de la quantité de chaleur qui tombe sur le thermomètre [1]. »

Si donc on a déterminé une fois pour toutes la valeur en eau M de la portion du thermomètre soumise à l'action des rayons solaires, chaque observation faite à l'actinomètre fournira la mesure absolue de la quantité de chaleur reçue par notre globe au point et à l'instant considérés.

La variation de l'intensité de la radiation solaire en un même lieu aux diverses heures d'une même journée et aux différentes époques de l'année est une des questions qui présentent le plus haut intérêt au point de vue de la Météorologie, une de celles qui ont la plus grande importance pour l'Agriculture. Je ne m'y arrêterai cependant pas et, poursuivant le but de ce travail, la détermination de la température du Soleil, je cherche-

---

[1] DESAINS, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1456; 1874.

rai immédiatement comment ces mesures actinométriques peuvent conduire à l'évaluation de la quantité de chaleur que le Soleil envoie vers la Terre et que nous recevrions réellement sans l'interposition de l'atmosphère. Qu'il me soit permis cependant de remarquer que cette intensité du rayonnement avant son passage à travers notre atmosphère est de fait l'élément fondamental de toute recherche théorique ou pratique relative aux effets de la chaleur solaire à la surface de notre globe, parce que la portion du rayonnement absorbée par l'air est réellement mise en réserve pour nous être rendue plus tard presque en entier, soit comme chaleur, soit comme force.

La part de radiation retenue par l'atmosphère dépend non-seulement de l'épaisseur, mais encore de l'état physique de la couche traversée à l'instant que l'on considère. Il est même curieux de remarquer à cet égard que, dans les journées où l'air nous paraît le plus limpide, où les astres brillent d'un éclat tout particulier, l'absorption est précisément la plus grande. C'est aujourd'hui un fait bien connu, que certaines substances, parfaitement transparentes à la lumière et à la chaleur lumineuse, sont au contraire opaques à la chaleur obscure. Ainsi les vitres d'une serre laissent passer en pleine liberté toute la portion du rayonnement solaire qui est à la fois lumineuse et chaude, mais s'opposent à la sortie des radiations calorifiques obscures émises par la terre ou les plantes. Or notre atmosphère contient toujours, et parfois en quantité considérable, un corps moins perméable encore à la chaleur que le verre, la vapeur d'eau. Il n'est pas question ici, bien entendu, de la vapeur visible, condensée sous la forme de nuages ou de brouillard; il s'agit de celle qui reste invisible, admirablement transparente et limpide. Grâce à cette substance, particulièrement abondante dans les couches les plus voisines du sol, l'atmosphère est à la fois pour la terre un léger vêtement, capable de tempérer les ardeurs de l'été et

un chaud manteau qui la protége des rudes frimas de l'hiver; mais la présence de cette vapeur constitue une difficulté réelle dès que l'on entreprend d'évaluer la chaleur solaire.

Pouillet avait cherché à déterminer la quantité de chaleur absorbée par l'air en mesurant l'énergie de la radiation aux diverses heures de la jouruée, c'est-à-dire pour des épaisseurs très-différentes de la couche gazeuse traversée par les rayons du Soleil. Sa méthode ne laisserait rien à désirer, si l'atmosphère offrait une composition constante en tout point et à toute heure d'un même jour; mais le corps qui joue le rôle prédominant dans ces phénomènes d'absorption est précisément réparti dans les proportions les plus inégales et les plus variables. De là une incertitude impossible à éviter et qui n'eût certainement pas échappé à Pouillet, si l'énergie de l'absorption exercée par la vapeur d'eau eût été alors connue comme elle l'est aujourd'hui, depuis les belles expériences de M. Tyndall. On peut donc s'étonner que les physiciens assez nombreux qui ont repris dans ces dernières années les mesures de chaleur solaire aient presque entièrement négligé cet élément essentiel de la question. La plupart d'entre eux, il est vrai, ne quittant pas leur laboratoire, se privaient des moyens d'apprécier avec quelque précision la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air depuis la surface du sol jusqu'aux confins de l'atmosphère.

De Saussure avait bien montré pourtant, au sommet du Cramont et au col du Géant, l'utilité des mesures faites sur les montagnes; et, en août 1844, Bravais et Martins [1] avaient fait au Grand Plateau et fait faire en même temps

---

(1) *Revue scientifique et industrielle*, 1844; *voir* aussi les expériences plus récentes faites par M. Martins au sommet du pic du Midi et à Bagnères, sur l'échauffement de la surface du sol au Soleil (*Mémoires de l'Académie de Montpellier*, 1859).

à Chamonix des observations que leur simultanéité eût rendues précieuses si les expériences avaient été plus précises.

M. Soret, de Genève ([1]), et M. Desains ([2]) ont seuls essayé d'obtenir la valeur exacte de la radiation solaire en exécutant des mesures à une grande hauteur aussi bien qu'au niveau du sol; mais M. Desains n'a pas continué, dans cette direction du moins, les expériences qu'il avait tentées en opérant simultanément au Rhigiculm et à Lucerne avec M. Branly. Quant à M. Soret, que des études analogues ont conduit jusqu'au mont Blanc, il n'a pas réussi à obtenir de résultats certains, pour avoir négligé de faire observer à la base de la montagne, tandis que lui-même expérimentait au sommet.

III. — *Observations actinométriques au sommet et à la base du mont Blanc.*

Le seul moyen d'évaluer l'intensité de la radiation solaire consiste à effectuer des mesures simultanées en deux stations situées sensiblement sur la même verticale et présentant entre elles une différence de niveau aussi grande que possible. On peut déterminer ainsi avec toute la précision désirable l'effet produit par une colonne d'air de plusieurs kilomètres de hauteur, tandis que, d'autre part, l'état physique de cette longue colonne gazeuse est exactement connu par les observations météorologiques que l'on a soin de faire en chacune des stations. Tel est le principe des recherches en vue desquelles, après de nombreuses ascensions dans les Alpes du Dauphiné, je gravissais le

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 526; 1867.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 1133; 1869.

mont Blanc le 16 août dernier [1], tandis que M. Margottet s'installait au bas du glacier des Bossons, pour y faire les observations comparatives dont il avait bien voulu se charger. J'étais assisté au sommet par mon préparateur, M. Rigollot, que je me fais un plaisir de remercier ici du zèle et du dévouement avec lesquels il m'a constamment aidé dans mon travail. Nous fûmes favorisés par un temps exceptionnel, un ciel d'une sérénité parfaite, un air absolument calme aussi bien au sommet de la montagne que dans la plaine. Voici les observations recueillies aux deux stations, en ne rapportant, pour abréger, qu'une faible partie des mesures faites par M. Margottet, qui s'est astreint le plus souvent à relever les températures toutes les demi-minutes, et qui a continué ses mesures jusqu'à 4^h30^m du soir.

16 août 1875.

Cime du mont Blanc (4810^m).

Actinomètre.

h m		°	h m		°
9.30	fermé	0	9.57	fermé	1,6
9.35	ouvert	14	9.59	id.	0,8
9.40	id.	17,2	10.01	id.	0,4
9.45	id.	17,6	10.07	id.	0
9.50	id.	17,8	10.12	ouvert	15,8
9.51	fermé	13	10.17	id.	18
9.52	id.	8,8	10.22	id.	18,2
9.53	id.	5,8	10.27	id.	18,2
9.54	id.	4,2	10.40	fermé	0
9.55	id.	3	11.00	ouvert	17,6
9.56	id.	2,2			

10^h45^m.

Baromètre	$H = 430^{mm}$
Température de l'air	$T = +1°$
Hygromètre de Saussure	$\frac{f}{F} = 0,20$

---

[1] *Voir* la *Revue des Deux-Mondes* du 1er novembre 1875.

Glacier des Bossons (1200^m).

Actinomètre.

h m		°	h m		°
9.55	fermé........	0,4	12.02	ouvert.......	14
10.22	ouvert.......	14,2	12.07	id.	14,1
10.40	fermé........	0,3	12.10	id.	14,1
11.25	ouvert.......	14,4	12.15	fermé........	2,9
11.47	fermé........	0,3	12.20	id.	1,1
11.52	ouvert.......	12,3	12.25	id. ..... (1)	0,73
11.57	id.	13,6	1.00	id.	0,3

11^h 15^m.

Baromètre.................	H = 661^{mm}
Température..............	T = 9°, 50
Hygromètre Daniell.........	f = 5^{mm},302

17 août 1875.

Grands-Mulets (3050^m).

Actinomètre.

h m		°	h m		°
9.54	fermé........	−0,4	10.41	fermé.......	7,6
10.08	ouvert.......	15,2	10.42	id.	5,2
10.26	fermé........	−0,4	10.43	id.	3,6
10.39	ouvert.......	15,7	10.45	id.	1,8
10.40	fermé........	11,2	11.05	id.	−0,2

10^{h}45^m.

Baromètre.................	H = 533^{mm}
Température de l'air........	T = 7°
Hygromètre de Saussure.....	$\frac{f}{F}$ = 0,54

---

(1) Par interpolation entre les mesures directes effectuées à 12^h 24^m et 12^h 26^m.

Glacier des Bossons (1200m).

Actinomètre.

h m		°	h m		°
10.25	fermé.........	0	11.50	ouvert........	13,2
10.40	ouvert........	13,1	11.55	fermé........	2,4
11.36	fermé.........	0	12.00	id.	0,6
11.41	ouvert........	11,4	12.05	id.	0,2
11.46	id.	13,1	12.24	id.	0,0
11.47	id.	13,2			

$11^h 15^m$.

Baromètre.................. $H = 662$
Température de l'air .... $T = 13^\circ$
Psychromètre .... $f = 5^{mm},300$

Prenons d'abord les observations actinométriques faites le 16 août à la cime du mont Blanc. Comparant les deux périodes d'échauffement à la période intermédiaire de refroidissement, nous pouvons dresser le tableau suivant :

	Échauffements			Refroidissement		
Temps	observés		moyen	observé	rapporté à 18°	
t	θ		θ_1	θ'	θ'_1	$\theta_1 + \theta'_1$
m	°	°	°	°	°	°
0.....	0	0	0	17,8	18	18
5.....	14	15,8	14,9	3	3	17,9
10.....	17,2	18	17,6	0,6	0,6	18,2
15.....	17,6	18,2	17,9	0,1	0,1	18
20.....	17,8	18,2	18	0	0	18

Ainsi la somme $\theta_1 + \theta'_1$ est constante : l'échauffement et le refroidissement se sont faits avec la même vitesse. Les températures d'échauffement sont données par la formule

$$\theta = \theta_0 (1 - e^{-0,36t})$$

et les températures de refroidissement par la formule

$$\theta' = \theta_0 e^{-0,36t}.$$

On a, en effet :

t	θ calculés.	θ observés.	Δ	θ′ calculés.	θ′ observés.	Δ′
m	o	o	o	o	o	o
0..	0	0	0	18	18	0
5..	15,06	14,9	+0,16	2,94	3	−0,06
10..	17,51	17,6	−0,09	0,49	0,6	−0,11
15..	17,92	17,9	+0,02	0,08	0,1	−0,02
20..	17,99	18	−0,01	0,01	0	+0,01

Les expériences faites au glacier des Bossons se représentent de même par des expressions de la forme $\theta_0 e^{-(a+mt)}$, où m a la valeur commune 0,40 :

t	θ calculés.	θ observés.	Δ.	θ′ calculés.	θ′ observés.	Δ′.
m	o	o	o	o	o	o
0....	»	0	»	»	13,8	»
5....	11,88	12	−0,12	2,62	2,6	+0,02
10....	13,46	13,3	+0,16	0,76	0,8	−0,04
15....	13,68	13,7	−0,02	0,51	0,43	+0,08
20....	13,71	13,8	+0,09	»	»	»

Pour la journée du 17 août, les observations se résument encore par des exponentielles dans lesquelles m est égal, aux Grands-Mulets, à 0,35, et au glacier des Bossons à 0,38, comme le montrent les tableaux suivants :

Aux Grands-Mulets.

t.	θ′ calculés.	θ′ observés.	Δ′
	o	o	o
0........	16,10	16,1	0
1........	11,35	11,6	−0,25
2........	8,00	8,0	0
3........	5,64	5,6	+0,04
4........	3,97	4,0	−0,03
5........	2,80	»	»
6........	1,97	2,1	−0,13

Aux Bossons.

t	θ calculés.	θ observés.	Δ.	θ' calculés.	θ' observés.	Δ'.
	o	o	o	o	o	o
0..	»	0	»	»	13,2	»
5..	11,38	11,4	−0,02	2,32	2,4	−0,08
10..	13,10	13,1	0	0,60	0,6	0
15..	13,35	13,2	+0,15	0,35	0,2	+0,15

L'air est plus humide, l'échauffement moindre et le refroidissement plus lent que la veille.

De la forme de nos formules empiriques et de la fidélité avec laquelle elles traduisent les résultats, il résulte que, V étant la vitesse de réchauffement que le thermomètre éprouve à la température θ sous l'action des rayons incidents et U la vitesse du refroidissement qu'il aurait à cette même température θ, si l'on interceptait l'action de la source, on a, pour chaque série d'expériences,

$$V + U = \text{const.}$$

Nous avons remarqué qu'il devait en être ainsi ; nous savons en outre que cette somme constante représente l'action de la source, et que, multipliée par la valeur en eau M de la portion du thermomètre qui s'échauffe, elle constitue l'expression numérique de la quantité de chaleur qui tombe sur le thermomètre.

M a été soigneusement déterminée : on l'a mesurée indirectement par des expériences de refroidissement, et directement sur un thermomètre tout semblable à ceux employés et rompu à la naissance de la tige. On a trouvé, dans les deux cas, $M = 0^{gr},222$.

La quantité de chaleur reçue en une minute pour 1 centimètre carré de surface était donc, dans nos expériences,

$(V + U)\frac{0,222}{S}$, S désignant la surface d'un grand cercle de la boule thermométrique, ce qui donne :

	V + U.	Chaleur reçue en 1 minute par centimètre carré.
Le 16 avril, à 10h 22m.		
A la cime du mont Blanc..	6,552	2,392
Au glacier des Bossons...	5,540	2,022
Le 17 août, à 10h 40m.		
Aux Grands-Mulets......	5,635	2,057
Au glacier des Bossons....	4,978	1,817

V + U est l'excès τ qu'accuserait au bout d'une minute, sous l'influence de la radiation solaire, un thermomètre entièrement soustrait au refroidissement.

IV. — *Intensité de la radiation solaire déduite de ces observations.*

D'après la formule de Bouguer, adoptée par Pouillet, on devrait avoir

$$\tau = ap^{\varepsilon},$$

a étant un coefficient constant, la *constante solaire;*
p un paramètre variable d'un jour à l'autre suivant l'état de l'atmosphère, la *constante atmosphérique;*
ε l'épaisseur de la couche d'air traversée par les rayons; et la constante a représenterait l'effet thermométrique pour une épaisseur ε nulle, c'est-à-dire l'effet que l'on observerait à la limite de l'atmosphère.

Mais l'expérience n'est point favorable à la formule de Pouillet. D'une part, en effet, dans un ensemble de recherches, on ne trouve jamais que de très-rares journées

pour lesquelles la série entière des mesures de la journée soit représentée par la formule : Pouillet n'en cite que 4 ou 5, M. Soret n'en trouve qu'une, M. Desains 2 ou 3 en plusieurs années; j'ai été moi-même encore moins heureux, n'ayant aucune de mes séries (au nombre de 150 environ) qui présente un accord complet. L'inexactitude de la formule ressort d'ailleurs immédiatement et sans aucun calcul de ce fait, évident sur tous les tableaux d'observations, que, dans une même journée, l'intensité de la radiation est habituellement différente le matin et le soir pour une même hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon. D'autre part, ce qui est infiniment plus grave (car la rareté des séries d'accord avec la formule pourrait à la rigueur s'expliquer par la rareté des jours présentant dans les conditions météorologiques la fixité nécessaire), si l'on calcule les constantes de la formule à l'aide d'observations se rapportant aux plus belles journées, on trouve pour la constante a des valeurs extrêmement différentes d'un jour à l'autre [1].

On ne peut donc chercher à obtenir ainsi la grandeur de l'action thermométrique que la chaleur du Soleil produirait aux limites de l'atmosphère. La cause principale pour laquelle la formule de Pouillet ne traduit qu'imparfaitement la réalité, c'est qu'elle ne tient pas compte des changements qui se produisent normalement dans la diathermanéité de l'atmosphère, par suite de la présence en quantité variable de cet absorbant énergique, la vapeur d'eau. Mais, si la formule s'éloigne ainsi de la réalité, elle fournit cependant le type d'après lequel on doit chercher à représenter empiriquement les faits, en tenant compte autant que possible de la complication du phénomène.

---

(1) *Voir* à ce sujet Soret, *Association française*, *Congrès de Bordeaux*, p. 294; 1872, et Desains, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 1424; 1875.

Remarquons d'abord qu'une constante h ne représente pas exactement la hauteur verticale de la colonne d'air au moment de l'observation; car le poids de cette colonne est variable et proportionnel à la pression atmosphérique H. Au lieu donc de mesurer l'épaisseur de la couche d'air que traversent les rayons, par la formule de Lambert

$$\varepsilon = \sqrt{2rh + h^2 + r^2\cos^2 z} - r,$$

où z est la distance du Soleil au zénith, r désigne le rayon terrestre supposé égal à 80 h, et h la hauteur de l'atmosphère dans la direction du zénith, hauteur prise pour unité, il m'a semblé préférable de prendre pour cette épaisseur

$$e = \frac{H}{760}\varepsilon.$$

M. Soret avait déjà employé une expression analogue; il avait adopté en effet H séc z ou H^2 séc z comme mesure de l'épaisseur pour les distances zénithales peu considérables. Cette deuxième expression H^2 séc z lui avait même paru représenter beaucoup mieux les observations, et l'on comprend qu'il en soit généralement ainsi, la décroissance rapide de la vapeur d'eau dans les régions supérieures amenant, lorsqu'on s'élève, une diminution de l'absorption très-supérieure à celle qu'entraînerait le seul changement de densité de l'air. Il n'y a là toutefois qu'une représentation bien imparfaite de l'action de la vapeur d'eau, la proportion de ce fluide dans l'air n'étant pas ainsi liée à la pression barométrique que l'on puisse espérer en traduire l'effet par un simple changement dans l'exposant de la pression.

Un grand nombre d'observations, antérieures à celles que j'ai rapportées plus haut, m'ont conduit à la formule suivante, dans laquelle l'absorption due à la vapeur d'eau

s'ajoute à l'action de l'air lui-même par un terme de même forme que celui généralement adopté pour l'air :

$$\text{(A)} \qquad \tau = ap^{\frac{H+(Z-z)Kf}{760}\varepsilon},$$

où a, p, K sont des constantes absolues;
H la pression barométrique;
Z la hauteur de la couche d'air à partir de laquelle il n'y a plus de vapeur sensible;
z la hauteur du point où l'on se trouve actuellement,
f la tension moyenne de la vapeur d'eau dans la colonne d'air de hauteur $Z - z$;
ε l'épaisseur de la colonne traversée par les rayons, l'épaisseur au zénith étant prise pour unité (l'épaisseur ε, calculée d'après la formule de Lambert pour toute hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon, se trouve dans la table publiée chaque année par l'*Annuaire de l'Observatoire de Montsouris*).

Cette formule peut se justifier comme il suit :

Si l'air agissait seul, cet air sec, à la pression $H - f$, produirait une absorption réglée par la formule

$$\text{(1)} \qquad \tau_1 = ap_1^{\frac{H}{760}}.$$

Mais à l'action de l'air se superpose celle de la vapeur d'eau; et, bien que ces deux actions soient simultanées, on peut les séparer et supposer que le rayonnement, affaibli déjà par son passage à travers l'air sec, va traverser maintenant une colonne de vapeur à la tension f et de hauteur $Z - z$. L'effet thermométrique déjà réduit à (1) deviendra alors

$$\tau = \tau_1 p_2^{(Z-z)f\varepsilon},$$

ou, en posant $p_2 = p_1^{\frac{K_1}{760}}$,

$$\text{(2)} \qquad \tau = \tau_1 p_1^{\frac{(Z-z)K_1 f}{760}\varepsilon}.$$

Éliminant τ_1 entre (1) et (2) et posant $K = K_1 - \frac{1}{Z - z}$, ou très-approximativement $K = K_1$, il nous vient

$$\text{(A)} \qquad \tau = ap^{\frac{H+(Z-z)Kf}{760}\varepsilon},$$

formule qui se réduit à celle de Pouillet si H et f sont constants pendant toute la série d'observations.

La valeur de f est généralement inconnue; il en est de même de Z. Mais, lorsqu'on a à sa disposition des mesures faites à des niveaux très-différents, on peut obtenir de ces quantités une évaluation qui sera même très-précise dans certaines conditions, et ces conditions se trouvaient réunies d'une manière exceptionnelle lors des observations rapportées plus haut. La tension de la vapeur d'eau au sommet du mont Blanc était inférieure à 1 millimètre; on a donc pu, sans crainte d'erreur sensible, faire telle hypothèse que l'on a jugé convenable sur le décroissement de la vapeur à partir de ce point; on a supposé (d'après les indications mêmes des données) un décroissement régulier de la tension depuis la cime de la montagne jusqu'à une hauteur double de celle du mont Blanc, hauteur à partir de laquelle on a regardé l'air comme absolument sec. D'autre part, le calme absolu de l'atmosphère, ainsi que l'heure des observations, assez avancée pour que l'on n'eût pas à craindre les mouvements d'air plus ou moins humide signalés par M. Forbes sur les flancs des montagnes [1], permettait d'attribuer à chacune des deux colonnes, comprises l'une entre la cime et le glacier des Bossons, l'autre entre les Grands-Mulets et ce même glacier, un état hygrométrique égal à la moyenne des états hygrométriques observés aux deux extrémités. L'approximation ainsi obtenue doit être très-grande, les tensions observées étant toutes faibles.

[1] *Philosophical Transactions*, IIe Partie, p. 225 et suivantes.

Toutes les constantes de la formule se trouvent dès lors déterminées, et l'on en déduit

$$a = 6^{\circ},958, \text{ avec} \begin{cases} p = 0,946, \\ K = 0,148. \end{cases}$$

Il en résulte, pour la quantité de chaleur tombant pendant une minute sur 1 centimètre carré, à la limite de l'atmosphère,

$$Q = 2^{u},540,$$

l'unité de chaleur étant toujours rapportée au gramme et au degré C.; ce dernier nombre Q est très-supérieur à celui de Pouillet (1).

Si, à l'aide de la formule (A), nous calculons τ pour les Grands-Mulets et pour la cote de Paris, au moment auquel se rapportent nos observations de la cime, nous pourrons dresser le tableau suivant pour le 16 août 1875, à $10^h\ 22^m$ du matin.

	Altitude.	$H\epsilon$.	$(Z-z)Kf\epsilon$.	τ.	q.	$\frac{q}{Q}$
	m			o	u	
Limite de l'atmosphère.	»	0	0	6,958	2,540	1
Cime du mont Blanc...	4810	541,8	309,3	6,552	2,392	0,94
Grands-Mulets.........	3050	672,2	964,8	6,199	2,262	0,89
Glacier des Bossons....	1200	832,9	2393,3	5,540	2,022	0,79
Cote de Paris..........	60	956,0	4481,0	4,780	1,745	0,68

$H\epsilon$ est l'influence de l'air, $(Z-z)Kf\epsilon$ l'influence de la vapeur d'eau : on voit combien ce dernier effet est considérable, et quelle perte il en résulte dans les basses régions pour la quantité de chaleur reçue q : un point situé au ni-

(1) M. Crova, en se servant d'un gros thermomètre à alcool dont il détermine la constante actinométrique par comparaison avec le pyrhéliomètre de Tyndall (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXI, p. 1205; 1875, et t. LXXXII, p. 81 et 375; 1876) et MM. Exner et Röntzen, en faisant usage, comme actinomètre, du calorimètre à glace de Bunsen (*Sitz. der K. Acad. der Wissensc.*, Wien, 26 février 1874), ont également trouvé des nombres supérieurs à celui qu'avait donné Pouillet.

veau de Paris ne recevait à cette heure que les 0,68 de la chaleur incidente, et sur la part de chaleur absorbée les $\frac{5}{6}$ étaient retenus par la vapeur d'eau. L'état hygrométrique de l'air au niveau du sol était ce jour-là à Paris 0,66 et la tension de la vapeur $14^{mm},2$: les couches inférieures n'étaient donc que moyennement humides, les couches supérieures l'étaient fort peu, et cependant l'absorption à l'heure indiquée était le $\frac{1}{3}$ de la radiation émise par le Soleil.

Une remarque encore est nécessaire sur la manière dont on a obtenu les constantes de la formule (A). J'ai observé en effet, dès mes premières mesures de chaleur solaire [1], que le thermomètre exposé au rayonnement direct recevait aussi la radiation de toute une portion du ciel, voisine du Soleil, laquelle agissait comme une surface $\Omega - \omega$ à une température inconnue y; je désigne ici, suivant l'usage, par ω la surface angulaire moyenne du Soleil, laquelle est, comme on sait, le $\frac{1}{183960}$ de la surface de l'enceinte renfermant le thermomètre. Cette portion du ciel, voisine du Soleil, et dont l'illumination présente parfois une intensité remarquable, a souvent une action sensible sur le thermomètre. On peut, dans tous les cas, déterminer assez exactement son influence, en faisant varier les dimensions de l'ouverture d'admission, ce qui est facile avec le diaphragme à trous de diverses grandeurs placé en avant du tube par lequel pénètrent les rayons. On n'a pas négligé ici cette détermination; et une réduction de moitié dans la surface de l'ouverture, tout en laissant la boule du thermomètre complétement couverte par les rayons solaires, réduisait assez considérablement la surface Ω pour apporter un changement à l'indication thermométrique si l'influence de cette surface était sensible; cette réduction n'amena

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences;* 18 mai 1874.

aucun changement appréciable : à $3^h\,3^m$, le 16 avril, sur le glacier des Bossons, l'effet était inférieur encore à $0^o,1$, c'est-à-dire inférieur aux erreurs d'observation. Plus tard, l'influence devint au contraire, comme d'habitude, très-marquée : à $4^h\,20^m$, la même réduction de l'ouverture amenait une baisse dans la hauteur thermométrique de $0^o,3$. Le 17 août, on observa des phénomènes analogues. Pour les hauteurs du Soleil auxquelles se rapportent nos observations, il n'y a donc de ce fait aucune correction à faire aux nombres donnés plus haut.

V. — *Observations faites au Moucherotte et à Seyssinet.*

A côté des mesures effectuées simultanément sur la cime et au pied du mont Blanc, je crois devoir rapporter quelques-unes des séries antérieures dont l'étude m'avait amené à la formule (A) : ce sont encore des observations simultanées prises à des niveaux différents et qui ne peuvent, par conséquent, être sans une certaine importance pour la Météorologie.

Je prendrai d'abord la série des mesures relevées le 3 septembre 1874, en deux stations situées presque exactement sur la même verticale et présentant entre elles une différence de niveau de 1700 mètres. La station supérieure était le sommet du Moucherotte, belle montagne qui se dresse à l'ouest de Grenoble, haute de 1906 mètres d'après la carte de l'État-Major, un peu plus haute de quelques mètres d'après les mesures barométriques, et que j'ai souvent choisie pour mes expériences à cause de sa forme escarpée du côté de la ville et de la facilité avec laquelle on peut venir s'installer au pied même des escarpements qui dominent la vallée du Drac, en regard du petit village de Seyssinet (213 mètres).

Voici les mesures recueillies à Seyssinet par mon préparateur et par moi au sommet, dans la journée du 3 sep-

tembre ; nos deux instruments, souvent comparés dans la plaine, avaient été mis tous deux en expérience au sommet pendant la journée entière du 2 septembre, de façon à assurer la parfaite comparabilité des résultats.

3 septembre 1874. — Seyssinet (altitude 213 mètres).

Observations météorologiques.

	H	T	$\frac{f}{F}$	f
h m	mm	o		mm
9,00........	»	»	0,76	»
10,00.........	»	23,7	0,69	14,88
Midi........	746,0	26,1	0,68	17,18
1,30.......	»	»	0,59	»

Observations actinométriques.

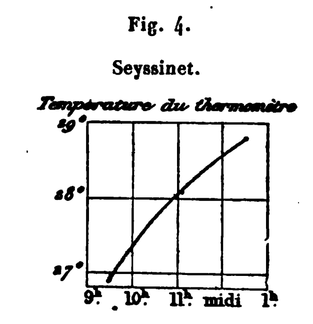
Thermomètre Baudin 4804 (diamètre 9^{mm},2) ; diaphragme *a* (diamètre 17 millimètres). Le ciel s'est voilé dans l'après-midi et a rendu toute mesure impossible dans

Fig. 3.

Seyssinet.

Fig. 4.

Seyssinet.



la deuxième partie de la journée ; l'observation de midi accuse déjà une moindre transparence de l'air, bien que le ciel parût encore aussi limpide que dans la matinée.

h m	o
8.45 fermé..................	16,4
9.30 ouvert.................	26,9

h m		o
10.15	fermé	16,4 (1)
10.25	fermé	16,4
11. 5	ouvert	28,1
11.45	fermé	17,4
12.30	ouvert	28,8
1.15	fermé	17,8

3 septembre 1874. — Moucherotte (altitude 1906 mètres).

Observations météorologiques.

	H	T	$\frac{f}{F}$	f
h m	mm	o		mm
8.45......	610,5	17	0,41	5,89
Midi 45......	611,0	20	0,37	6,53
1.30......	610,9	»	»	»

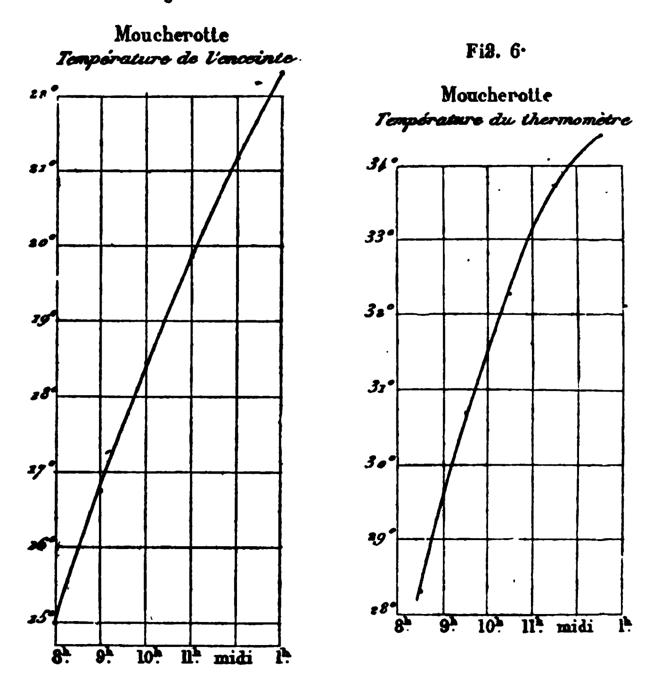
Observations actinométriques.

Les mesures ont été faites avec un seul diaphragme *a* et le thermomètre Baudin 4805 (diamètre 7 millimètres). Mêmes remarques relativement à l'état du ciel que pour le tableau précédent.

h m		o
8.00	fermé	15,0
8.30	ouvert	28,3
9.00	fermé	16,75
9.30	ouvert	30,7
10.00	fermé	18,45
10.30	ouvert	32,3
11.00	fermé	19,9
11.30	ouvert	33,75
12.00	fermé	21,15
12.30	ouvert	34,45
1.00	fermé	22,3

(1) A $10^h 15^m$ on ouvre l'écluse du moulin dont le bief fournit l'eau à l'appareil.

Rapprochons les courbes des excès thermométriques aux



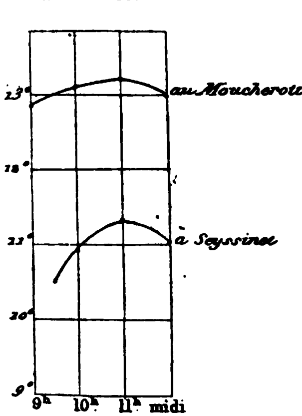
deux stations (*fig.* 7), et l'influence de l'atmosphère se dessine nettement, faible au sommet, énergique dans la vallée. Nulle à la limite de l'atmosphère, la courbure de la ligne des excès s'accuse de plus en plus à mesure que l'épaisseur de la couche d'air traversée augmente, et au niveau de la plaine elle est très-prononcée; mais nous pouvons aller plus loin dans l'étude du phénomène, la formule (A) permettant de calculer à chaque instant l'effet actinométrique à l'une et à l'autre station.

Les excès tirés des tableaux précédents et marqués par les deux dernières courbes sont les données immédiates de l'observation. Pour en conclure les températures que

l'on aurait observées dans le vide à l'une et à l'autre station, nous ne trouvons pas ici les mêmes données expérimentales que nous offriraient les mesures effectuées au mont Blanc, la marche du thermomètre n'ayant pas été suivie sans cesse pendant l'échauffement et pendant le

Fig. 7.

Excès observés



refroidissement. On peut cependant déduire ces températures dans le vide des excès observés au moyen d'observations précédemment faites à Grenoble et sur le Moucherotte, et d'après lesquelles les excès dans le vide auraient été, comme je le prouverai plus loin (*voir* p. 335) :

A 10 heures du matin.

A Seyssinet ...... $\Theta_1 = 10,95 + \frac{2,15}{4,6}\, 10,95^{1,233} = 19,85$

Au Moucherotte... $\Theta'_1 = 13,10 + \frac{1,96}{3,5}\, 13,10^{1,233} = 26,40$

A 11 heures du matin.

A Seyssinet ...... $\Theta_2 = 11,30 + \frac{2,15}{4,6}\, 11,30^{1,233} = 20,60$

Au Moucherotte... $\Theta'_2 = 13,20 + \frac{1,96}{3,5}\, 13,20^{1,233} = 26,70$

Les excès dans le vide étant liés à l'excès à la limite Θ par la même formule qui rattache les diverses valeurs de τ à la constante solaire a, on doit avoir

$$\Theta_1 = \Theta p^{\frac{H+(Z-z)Kf_1}{760}\varepsilon_1},$$

$$\Theta'_1 = \Theta p^{\frac{H'+(Z-z')Kf_1}{760}\varepsilon_1},$$

d'où

$$\frac{\Theta_1}{\Theta'_1} = p^{\frac{H-H'+(z'-z)Kf_1}{760}\varepsilon_1}.$$

Remplaçant les lettres par leurs valeurs

$$H = 746,\quad H' = 610,7,\quad z'-z = 1700,\quad f_1 = 10,48,$$

et mettant pour les constantes les valeurs obtenues précédemment, il vient

$$\frac{\Theta_1}{\Theta'_1} = 0,757.$$

Le rapport des nombres Θ_1 et Θ'_1, fournis par l'observation, est

$$\frac{19,85}{26,40} = 0,752.$$

Calculons de même, au moyen de la formule (A), la valeur théorique du rapport $\frac{\Theta_2}{\Theta'_2}$; nous trouvons

$$\frac{\Theta_2}{\Theta'_2} = 0,766.$$

L'observation a donné

$$\frac{20,60}{26,70} = 0,772.$$

La tension de la vapeur d'eau, au sommet, étant encore de 6 millimètres, on ne saurait fixer, *à priori*, avec quelque certitude, l'état hygrométrique des couches supérieures. Il est cependant possible de déterminer assez exactement

la valeur numérique de l'excès dans le vide Θ à la limite de l'atmosphère, par la comparaison des deux observations faites au sommet, à 10 et à 11 heures.

On doit avoir, en effet,

$$\Theta'_1 = \Theta p^{\frac{H' + (Z - z') K f_1}{760} \epsilon_1},$$

et

$$\Theta'_2 = \Theta p^{\frac{H' + (Z - z') K f_2}{760} \epsilon_2},$$

où Θ et $(Z - z')$, étant les deux seules inconnues, sont par là même déterminées. On trouve ainsi

$$\Theta = 30,8.$$

Nos mesures au mont Blanc donnent, comme on le verra plus bas,

$$\Theta = 31,6.$$

Je ne multiplierai pas les exemples. Je citerai cependant la série suivante, qui met en évidence certaines difficultés de la question. C'est encore un ensemble de mesures prises simultanément à Seyssinet et au Moucherotte, au mois de juillet de la même année.

4 juillet 1874. — *Seyssinet* (altitude 213 mètres).

Observations météorologiques.

	H	T	$\frac{f}{F}$	f
h m	mm	o		mm
7.00........	»	24	0,70	15,40
9.00........	»	27,5	0,59	16,10
Midi........	748,8	29	0,58	17,45
3.30........	»	29,5	0,55	16,80

Observations actinométriques.

Les observations ont toutes été faites avec le diaphragme *a*; on a opéré successivement avec le thermo-

mètre 4804 (diamètre $9^{mm},2$), et le thermomètre 4802 (diamètre 12^{mm}).

Thermomètre 4804.

h m		o
7.00	ouvert	23,2
7.35	fermé	15,7
8.03	ouvert	25,5
8.30	fermé	16,6
8.58	ouvert	26,8
9.30	fermé	17,6
9.57	ouvert	»
10.30	fermé	18,8
11.00	ouvert	30,5
11.30	fermé	19,6
12.03	ouvert	30,8
12.35	fermé	19,8

Thermomètre 4802.

1.07	ouvert	31,4
1.35	fermé	19,6
2.00	ouvert	30,1
2.30	fermé	18,9 [1]
3.00	ouvert	32,4
3.35	fermé	23,6

4 juillet 1874. — *Moucherotte* (altitude 1906 mètres).

Observations météorologiques.

	H	T	$\frac{f}{F}$	f
h m	mm	o		mm
10.30	613,5	20	0,72	12,50
12.30	613,5	20,5	0,77	13,75
5.00	613,5	20	0,74	12,90

[1]) On ferme une vanne du bief fournissant l'eau à l'appareil.

Observations actinométriques.

On a opéré successivement avec deux diaphragmes *a*

Fig. 8.

Seyssinet
Température de l'enceinte

Fig. 9.

Seyssinet

et *b* et les deux thermomètres 4805 (diamètre 7^{mm}) et 4803 (9^{m}).

Diaphragme *a*, thermomètre 4805.

$9^h.25^m$ fermé	15,8
9.55 ouvert	30,1
10.00 ouvert	30,3

h m		o
10.55	fermé	20,3
12.15	fermé	22,8
12.50	ouvert	35,1
1.50	ouvert	35,25

Diaphragme *a*, thermomètre 4803.

2.35	fermé	23,75
3.20	ouvert	36,5 (?)

Diaphragme *b*, thermomètre 4803.

3.35	ouvert	34,9

Diaphragme *a*, thermomètre 4803.

3.45	ouvert	36,3

Diaphragme *a*, thermomètre 4805.

4.20	fermé	23,5
4.30	fermé	23,45
4.45	ouvert	34,35
5.00	fermé	23,22
5.30	fermé	23,12

L'influence de l'altitude est encore parfaitement visible sur les deux courbes des excès : on remarquera aussi le défaut habituel de symétrie de part et d'autre du maximum, lequel d'ailleurs arrive un peu avant midi. Mais le fait saillant dans cette journée, c'est l'humidité de l'air à la station supérieure, humidité contenue dans une bande entourant le sommet, comme le font si souvent les couronnes de nuages au voisinage des cimes. Il y a donc dans ces expériences un accident qui doit les faire rejeter, par suite de l'impossibilité d'évaluer l'état hygrométrique moyen de la colonne d'air comprise entre les deux postes d'observation. La fraction de saturation qui se présente à nous, bien plus forte au sommet du Moucherotte que dans la vallée, diminuait sans doute, en réalité, depuis Seyssinet jusqu'à 200 ou 300 mètres du sommet,

pour croître rapidement ensuite dans une zone d'air hu-

Fig. 10.

Moucherotte
Température de l'enceinte

23° 22° 21° 20° 19° 18° 17° 16°

9h 10h 11h midi 1h 2h 3h 4h 5h 6h

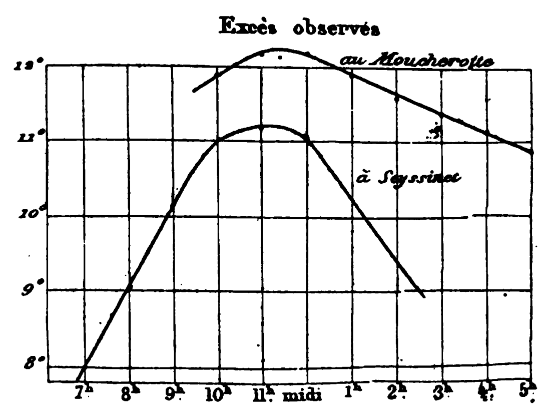
Fig 11.

Thermomètre 1803
Thermomètre 4805
Moucherotte

37° 36° 35° 34° 33° 32° 31° 30°

9h 10h 11h midi 1h 2h 3h 4h 5h

Fig. 12.



mide ayant sa base inférieure à peu de distance du sommet de la montagne et s'élevant à une certaine hauteur [1].

Si l'on compare, en effet, les excès observés à Seyssinet en ce jour à ceux constatés le 3 septembre, on trouve les deux séries presque identiques :

	4 juillet.	3 sept.
h	o	o
9	10,2	»
10	11,05	10,95
11	11,2	11,3
Midi	11,05	11,05

L'état général moyen de l'atmosphère est donc peu différent en ces deux jours, et cependant la radiation au sommet est singulièrement affaiblie par l'air humide dans lequel il est plongé :

	4 juillet.	3 sept.
h	o	o
9	»	12,85
10	11,9	13,1
11	12,2	13,2
Midi	12,2	13,0

On voit à quelles erreurs on est exposé dans ces déterminations, et combien il importe d'étudier soigneusement les conditions dans lesquelles on opère. J'avais eu le tort, en premier lieu, de vouloir faire entrer les observations du 4 juillet en ligne de compte, ce qui m'avait donné des valeurs peu exactes pour les coefficients de la formule (A); ces mesures doivent être rejetées, et les coefficients déterminés comme je l'ai indiqué plus haut.

Je ne quitterai pas cependant cette série sans insister

(1) Cet état anormal persista en s'accusant plus nettement encore le lendemain; toute la matinée du 5, je fus au milieu des nuages sur le sommet du Moucherotte : je ne pus faire qu'une observation à 3 heures de l'après-midi. A Seyssinet, le temps fut beau, et mon préparateur put observer de 9 heures du matin jusqu'au soir.

sur quelques faits d'expérimentation qui se rattachent à des points importants de la méthode.

On avait pris soin, comme le montrent les tableaux d'observations, d'employer alternativement plusieurs thermomètres et plusieurs ouvertures d'admission.

J'ai déjà dit l'utilité de modifier l'ouverture d'admission pour apprécier les radiations étrangères qui viendraient se superposer à la radiation solaire, et en particulier le rayonnement de la portion du ciel voisine du Soleil. Ce rayonnement, très-variable d'un jour à l'autre, comme l'illumination de l'atmosphère, variable aussi sans doute avec les dimensions de la chromosphère, est particulièrement sensible lorsque le Soleil est peu élevé à l'horizon ; i est bien plus marqué, comme on devait s'y attendre, dans les basses régions qu'à une certaine hauteur au-dessus du sol. Dans l'une de mes premières observations (14 mars 1874), le ciel étant très-beau, bien que la terre fût couverte de neige, à 1 heure de l'après-midi, le diamètre de l'ouverture d'admission étant 25 fois environ le diamètre apparent du Soleil, la portion du ciel voisine de l'astre et vue de la boule du thermomètre émettait un rayonnement qui atteignait presque le 0,1 de la radiation solaire. Bien que rarement aussi intense, l'effet est presque toujours sensible, même pendant les plus belles journées d'été, pour les distances zénithales un peu considérables, et il est nécessaire d'en tenir compte dans une mesure précise de la chaleur solaire.

L'emploi alternatif de thermomètres différents permet d'estimer l'influence du refroidissement par l'air. L'expérience m'a montré en effet que, sous l'influence d'une radiation donnée, l'excès thermométrique dans le vide était supérieur à l'excès manifesté dans l'air d'une quantité égale à $\frac{m\theta^{1,233}}{r}$; θ est l'excès observé dans l'air, r le rayon de la boule du thermomètre, m un coefficient variable que

l'on déterminera facilement dans chaque cas par l'emploi même de plusieurs thermomètres. Car, l'excès dans le vide $\theta + \frac{m\theta^{1,233}}{r}$ devant être le même en un même point, quel que soit le thermomètre employé, il suffit d'égaler deux expressions de cet excès, fournies par deux thermomètres différents, pour obtenir une équation d'où l'on déduira la valeur de m.

Prenons, par exemple, les deux thermomètres 4803 (diamètre 9^{mm}) et 4805 (diamètre 7^{mm}) à $3^h 30^m$, le 4 juillet au sommet du Moucherotte : ces deux thermomètres marquent l'un 36°,33, l'autre 35°,05, nombres relevés sur les courbes; à la même heure, l'enceinte est à 23°,7 : les excès respectifs dans l'air sont donc 12°,63 et 11°,35. Dans le vide, l'excès serait le même pour l'un ou l'autre thermomètre et égal à

$$12,63 + \frac{m}{4.5}\,12.63^{1,233} = 11.35 + \frac{m}{3.5}\,11.35^{1,233},$$

d'où $m = 1,96$, et par suite l'excès dans le vide = 22°,60.

Ce mode de correction est purement empirique et dépend de la forme et des dimensions des thermomètres employés; j'ai employé depuis une autre méthode rationnelle et tout à fait générale que l'on trouvera au Chapitre suivant; mais on y trouvera aussi la preuve que les deux méthodes, absolument différentes, conduisent exactement aux mêmes résultats, ce qui suffirait à légitimer le procédé que je viens d'exposer.

VI. — *Mesures d'intensités relatives.*

Les observations actinométriques ont pour la Météorologie et l'Agriculture un intérêt si considérable que je ne crois pas devoir terminer ce Chapitre sans indiquer, au moins brièvement, les principaux résultats des mesures que j'ai effectuées à Grenoble dans ces deux dernières an-

nées. Le tableau suivant renferme les excès bruts accusés dans mon actinomètre par le thermomètre Baudin 4804 (diamètre $9^{mm},2$) ou le thermomètre Fastré 880 (équivalent), à midi de chacun des jours inscrits, lesquels furent tous jours de beau temps :

8 mars 1874	11°,2
9 id.	11,2
14 id.	10,4
17 id.	11,2
18 id.	11,5
22 id.	11,0
25 avril	11,0
29 id.	10,8
30 id.	10,6
4 mai	11,0
5 id.	10,6
6 id.	10,9
20 id.	11,5
21 id.	11,5
11 juin	11,7
20 id.	10,8
21 id.	11,1
23 id.	10,9
10 juillet	11,5
27 id.	12,3
7 août	12,3
11 id.	12,2
17 id.	11,3
24 id.	12,3
26 id.	11,0
27 id.	10,8
5 septembre	12,3
27 janvier 1875	10,9
28 id.	11,5
1 février	11,5
2 id.	11,8
11 id.	11,9

J'ai rapporté ici les excès bruts, parce que ce sont eux

qu'il importe surtout de considérer dans la pratique, comme donnant la mesure de la quantité de chaleur effectivement reçue du Soleil et gardée par le sol, la mesure du gain réel au point considéré. Mais ce gain journalier, même pendant les seules journées où le ciel paraît parfaitement pur, est un phénomène extrêmement complexe, dont la complication ressort de l'examen des nombres précédents, et dont il serait prématuré de vouloir poser dès aujourd'hui les lois. Je remarquerai seulement que, au contraire de ce que l'on a dit bien souvent, sous nos latitudes une surface normale aux rayons gagne à un instant donné plus de chaleur en été qu'en hiver.

CHAPITRE III.

TEMPÉRATURE EFFECTIVE MOYENNE DE LA SURFACE DU SOLEIL.

Les mesures de chaleur solaire exposées au Chapitre précédent conduisent immédiatement à la température effective moyenne de la surface du Soleil, c'est-à-dire, comme nous l'avons déjà dit, à la température qu'il faudrait attribuer à cette surface, si elle était douée du pouvoir émissif maximum, pour qu'elle émît un rayonnement précisément égal à celui qu'elle émet en effet.

Cette déduction ne peut se faire toutefois sans une hypothèse sur la loi qui lie l'intensité de la radiation à la température de la source rayonnante, et la manière d'interpréter les données de l'observation paraîtra bien incertaine encore si l'on considère les résultats obtenus :

« Le P. Secchi et M. Waterston concluent de leurs expériences 9 ou 10 millions de degrés pour la température du Soleil; après un examen plus attentif de la question, le P. Secchi estime qu'en fixant, comme limite inférieure, 5 ou 6 millions de degrés, il se place dans des conditions

telles qu'on ne peut l'accuser d'exagération. M. Ericsson déduit de ses essais un chiffre compris entre 2 et 3 millions de degrés. M. Zöllner est plus modéré dans son estimation; selon lui, la température interne du Soleil serait comprise entre 68 000 et 102 000 degrés. M. Spörer adopte le nombre de 27 000 degrés. M. H. Sainte-Claire-Deville, prenant comme point de départ ses propres déterminations et celles de M. Debray sur la combustion de l'hydrogène, inclinerait à penser que la température de la surface du Soleil ne doit pas s'éloigner beaucoup de 2500 à 2800 degrés. Enfin M. Vicaire, soumettant à une critique sérieuse et parfaitement fondée, suivant nous, la méthode employée par le P. Secchi pour le calcul de ses expériences et la réformant d'après les données les plus sûres de la Physique, arrive au nombre de 1398 degrés, peu différent de celui qu'avait anciennement obtenu Pouillet : 1461 ou 1761 degrés (1). » Depuis l'époque où M. Boutan résumait ainsi les opinions discordantes des physiciens et astronomes sur la température du Soleil, le P. Secchi a singulièrement baissé son nombre, il n'exige plus guère que 100 000 degrés et bientôt sans doute il retranchera encore un zéro. M. Soret déclare seulement la température du Soleil notablement supérieure aux températures les plus élevées que l'on atteigne par les combustions; mais il y a bien loin de 10 000 degrés par exemple à 1400, et la divergence, pour avoir diminué, n'a pas encore disparu.

Elle provient surtout, en nous bornant d'abord aux expériences calorimétriques faites à la température ordinaire, de ce que l'on a étendu la loi de Newton à des excès de température pour lesquels elle cesse d'être applicable. Cependant tous les physiciens savent depuis longtemps que la loi de Newton ne convient que pour des excès de tem-

---

(1) Boutan, *Journal de Physique*, t. I, p. 154; 1872.

pérature inférieurs à 15 ou 20 degrés, et il y a lieu de s'étonner que l'on ait songé à l'appliquer à des excès de plusieurs millions de degrés. M. Vicaire [1] a dono eu facilement raison des nombres ainsi obtenus.

Selon lui, le calcul des observations doit se faire d'après la loi de Dulong et Petit; et, en effet, cette loi, établie par ses auteurs jusqu'à 300 degrés, reconnue exacte par Pouillet jusqu'à 1000 degrés, ne doit pas s'écarter beaucoup de la vérité pour 1300 ou 1400 degrés, c'est-à-dire pour les températures mêmes auxquelles elle conduit dans le cas actuel. Admettons donc cette loi, sur laquelle nous reviendrons d'ailleurs; l'équation d'équilibre du thermomètre s'obtiendra comme il suit :

Soit une enveloppe sphérique maintenue à une température constante t, et soit, au centre de cette sphère, la boule d'un thermomètre, boule que je supposerai pour un instant infiniment petite. L'enceinte est enduite de noir de fumée, ainsi que la boule du thermomètre. Supposons l'équilibre de température établi. L'enceinte envoie au thermomètre une quantité de chaleur $S\alpha^t$, α étant la constante de Dulong ou 1,0077, et le thermomètre renvoie à l'enceinte la même quantité de chaleur $S\alpha^t$. Perçons maintenant dans l'enceinte sphérique une ouverture circulaire ω, de dimensions telles, qu'elle soit vue du centre sous l'angle même qui mesure le diamètre apparent du Soleil, et dirigeons cette ouverture vers le Soleil. Il est manifeste, d'après la loi de variation de l'intensité calorifique en raison inverse du carré de la distance, que l'action réelle du Soleil sur la boule du thermomètre est identique à celle qu'exercerait un petit disque de surface ω, placé à l'ouverture même de notre sphère, ce petit disque ayant même température et même pouvoir émissif que le Soleil. Soit x

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 31; 1872.

la température effective du Soleil, soit θ la température stationnaire du thermomètre recevant par l'ouverture ω la radiation solaire : la quantité de chaleur émise par le thermomètre, qui était $S\alpha^t$ à la température t, est devenue actuellement $S\alpha^\theta$, et, en écrivant que cette quantité de chaleur est égale à la somme des quantités de chaleur émises par l'enceinte et par le Soleil, on a immédiatement,

$$S\alpha^\theta = S\alpha^t + \omega\alpha^x. \tag{1}$$

C'est précisément l'équation telle que M. Vicaire l'écrit, mais cette équation a été établie sous des réserves dont il faut maintenant nous affranchir. La boule du thermomètre a nécessairement des dimensions finies, et l'ouverture par laquelle pénètre les rayons solaires doit être assez large pour leur permettre d'arriver sur toute la boule; de là une double complication.

Considérons donc maintenant une ouverture d'admission Ω assez large pour que la boule du thermomètre reçoive sur tout un hémisphère les rayons du Soleil. Chacun des points de cette boule sera, si le diamètre de la boule est suffisamment petit par rapport à celui de l'enceinte, très-sensiblement dans les mêmes conditions; de sorte que, pour nous rendre compte de l'état actuel de l'appareil, il suffit de considérer un point quelconque de la boule du thermomètre. Ce point est soumis : 1° à la radiation de toute la partie conservée de l'enceinte; 2° à la radiation du Soleil, laquelle est équivalente à celle d'une surface ω, placée à une distance égale au rayon de l'enceinte et maintenue à la température même du Soleil; 3° à la radiation d'une portion du ciel, voisine du Soleil, laquelle agit comme une surface $\Omega - \omega$ à une température inconnue y. L'équation exacte est donc

$$S\alpha^\theta = S\alpha^t + \omega\alpha^x + \Omega\alpha^y. \tag{2}$$

Appliquons cette équation aux mesures effectuées à la cime du mont Blanc et sur le glacier des Bossons.

De ces mesures nous avons déduit la valeur de τ à la limite de l'atmosphère aussi bien qu'aux stations considérées; nous connaissons donc l'excès qu'accuserait au bout d'une minute le thermomètre soumis à la radiation solaire en un lieu déterminé. D'autre part, des expériences directes m'ont appris que la vitesse de refroidissement dans le vide de l'un ou l'autre des deux thermomètres employés à la cime du mont Blanc et aux Bossons est égale à $0,22\theta$, lorsque l'excès θ est peu considérable. Si donc nous supposons le thermomètre arrivé à l'état stationnaire dans le vide sous l'action des rayons solaires, l'effet de la radiation, qui serait de produire une élévation de température $\tau\,dt$ pendant le temps dt, est compensé par l'abaissement $0,22\,\theta\,dt$ dû au rayonnement,

$$\tau\,dt = 0,22\,\Theta\,dt,$$

d'où

$$\Theta = \frac{\tau}{0,22}.$$

Les excès observés dans le vide auraient donc été, l'enceinte maintenue à zéro :

A la cime.......... $\Theta_1 = \dfrac{6,552}{0,22} = 29^\circ,78$

Aux Bossons........ $\Theta_2 = \dfrac{5,540}{0,22} = 25^\circ,18$

J'ai indiqué au Chapitre précédent une autre méthode pour déterminer la température qu'accuserait, dans le vide, un thermomètre soumis à l'influence de la radiation solaire. Cette méthode consiste à opérer avec un autre thermomètre, de dimensions différentes, et à comparer les températures accusées au même instant par les deux instruments. Nous pouvons appliquer ici ce mode de calcul

à la détermination de Θ_2 : les observations de M. Margottet, au glacier des Bossons, nous fournissent toutes les données nécessaires ; nous y trouvons, en effet, qu'à $3^h 51^m$ le thermomètre Baudin 5422 indiquerait $12^\circ,75$ (valeur déduite par interpolation), tandis que le thermomètre Baudin 5423 marque $10^\circ,8$. Or ces deux thermomètres ont pour rayons respectifs de leurs réservoirs $4^{mm},4$ et 3 millimètres. On peut donc, dans l'hypothèse admise sur la perte par l'air, prendre pour valeur de l'échauffement dans le vide l'une ou l'autre des deux expressions égales

$$12,75 + \frac{m}{4,4}\, 12.75^{1,233} = 10,8 + \frac{m}{3}\, 10,8^{1,233},$$

expressions dont l'égalité même détermine la valeur de m. Cette valeur étant ainsi fixée, on trouve immédiatement

$$\Theta_2 = 25^\circ,06.$$

Malgré l'accord que nous avons toujours ainsi rencontré entre les deux méthodes, il y a, dans le principe même de la méthode des deux thermomètres, une difficulté théorique que nous ne nous sommes jamais dissimulée, et qui la constitue inférieure au procédé basé sur la détermination de V + U.

Revenons donc à ce procédé et calculons les excès dans le vide pour les différentes altitudes déjà considérées, l'enceinte étant toujours supposée à zéro :

	Altitudes.	Θ	q
	m	o	u
Limite de l'atmosphère . . .	»	31,63	2,540
Cime du mont Blanc.	4810	29,78	2,392
Grands-Mulets	3050	28,18	2,262
Glacier des Bossons	1200	25,18	2,022
Niveau de Paris	60	21,73	1,745

Les valeurs de Θ sont évidemment proportionnelles aux

valeurs de q précédemment trouvées; et le coefficient de proportionnalité, indépendant des instruments employés, est, d'après les nombres précédents, égal à 13 environ. Je dois ajouter toutefois que la grandeur exacte de ce coefficient est probablement un peu plus élevée, toutes les causes d'erreur tendant à faire trouver pour Θ des nombres trop faibles.

Portons la valeur de Θ à la limite de l'atmosphère dans l'équation (2) et rappelons-nous que le terme $\Omega\alpha^y$ était négligeable en ce jour à l'heure des observations : nous trouvons [1]

$$x = 1500^\circ \text{ environ.}$$

Telle est donc la *température effective moyenne* du Soleil, si la loi de Dulong et Petit est vraie encore aux températures élevées, comme nous l'avons supposé. Toutefois la loi ne sera rigoureusement démontrée que le jour où des expériences directes l'auront établie aux plus hautes températures. Ces expériences, je les ai entreprises, mais je ne suis pas encore en mesure d'en indiquer les résultats. A défaut d'expériences directes, je puis citer du moins dès aujourd'hui deux séries de recherches par lesquelles j'ai tâché de vérifier indirectement la valeur de x.

---

(1) Le rapport $\frac{\omega}{S}$ étant variable avec la distance du Soleil à la Terre, la température x déduite de l'équation (2) doit être corrigée de l'erreur commise, en supposant ce rapport constant; il suffit pour cela de multiplier la température trouvée par le carré du rayon vecteur mené du Soleil à la Terre; c'est ce qui a été fait ici.

CHAPITRE IV.

EXPÉRIENCES DANS UNE ENCEINTE A HAUTE TEMPÉRATURE.

I. — *Expériences antérieurement faites sur ce sujet par M. Waterston et le P. Secchi.*

M. Waterston a cherché, il y a déjà plusieurs années, à se faire une idée de la température du Soleil par un procédé expérimental extrêmement ingénieux et qui repose sur la remarque suivante (¹) : si l'on soumet à l'action d'une source de chaleur un corps que des actions extérieures tendent à maintenir à une température déterminée, l'action de la source est d'autant plus faible que cette dernière température est elle-même plus élevée; en particulier, l'action de la source sur le corps est nulle si elle a même température que les autres points de l'enceinte dans laquelle le corps est renfermé. Au contraire, si la source de chaleur est à une température infiniment plus élevée que celle de l'enceinte, on pourra faire varier celle-ci dans des limites extrêmement étendues sans que l'action de la source sur le corps paraisse changer. Partant de là, M. Waterston a fait les expériences suivantes, dont je lui emprunte textuellement la relation (²) :

« Il y a quelques années, dit-il, étant aux Indes, j'essayai de déterminer cette différence (la différence des températures que prend un même thermomètre exposé successivement à l'ombre et au Soleil), en enfermant un thermomètre dans trois enveloppes concentriques bien protégées des influences extérieures et susceptibles d'être chauffées également de tous côtés à une température quelconque, moindre que 400 degrés, à l'aide d'une lampe

(¹) *Philosophical Magazine*, 4ᵉ série, t. XIX, p. 338; 1860.
(²) *Philosophical Magazine*, 4ᵉ série, t. XXIII, p. 497; 1862.

d'Argand. Les rayons solaires, lorsque l'astre était voisin du méridien (la hauteur du Soleil étant alors d'environ 70 degrés et l'atmosphère étant parfaiment pure et calme), étaient, lorsqu'on le jugeait convenable, admis à tomber sur la boule du thermomètre, à travers une étroite ouverture fermée par une triple cloison de verre. J'ai trouvé que 50 degrés étaient l'élévation qui se produisait par suite de l'exposition de l'appareil au soleil. Comme il y avait des cloisons de verre de deux côtés de la boîte, la lecture du thermomètre se faisait très-distinctement à l'aide de la lumière transmise. Commençant à 80 degrés sans employer la lampe, l'admission des rayons solaires faisait monter le mercure à 130 degrés, point où il restait stationnaire. La lampe était ensuite appliquée à faible intensité, de manière à maintenir l'enceinte intérieure à cette température de 130 degrés pendant que le Soleil en était exclu. Lorsque le thermomètre était parfaitement stationnaire, les rayons du Soleil étaient admis de nouveau et le mercure montait avec la même vitesse que dans le premier cas, jusqu'à ce qu'il eût atteint 180 degrés. On continua ainsi, d'étape en étape, jusqu'à 250 degrés, et l'on ne put remarquer aucune différence, ni dans la grandeur de l'étape, ni dans le temps employé à la parcourir. »

D'où cette conséquence que 200 ou 250 degrés ne sont qu'une fraction insignifiante de la température du Soleil.

Ces expériences ont été extrêmement remarquées et, depuis, le P. Secchi a annoncé qu'il avait vérifié la constance absolue de l'excès de température dû à l'action du Soleil, alors que la température de l'enceinte variait depuis zéro jusqu'à 220 degrés.

Avant d'examiner si cette constance a lieu réellement, si même elle est possible, qu'il me soit permis de remarquer que les mesures des savants physiciens dont je viens de rappeler les travaux ne sont peut-être pas à l'abri de toute critique.

L'actinomètre de M. Waterston se réduit essentiellement à une boîte (dont je ne connais pas les dimensions, probablement peu considérables) fermée par une triple glace. J'ai montré les défauts d'un tel appareil et les erreurs auxquelles il exposait. Les expériences du P. Secchi ne paraissent pas présenter plus de garanties d'exactitude; car on y retrouve toutes les incertitudes de ses recherches à la température ordinaire. On doit donc voir surtout dans ces premiers travaux l'indication d'une méthode permettant d'évaluer indirectement la température du Soleil.

II. — *Expression théorique de l'influence de la température de l'enceinte.*

Avant d'aborder l'expérience, cherchons à nous rendre compte de l'influence de la température de l'enceinte sur l'excès de température que prendra un thermomètre placé dans cette enceinte et soumis à l'influence de la radiation solaire; et, pour cela, laissant de côté les termes de correction qui ne changeraient pas la marche générale du phénomène, reportons-nous à l'équation fondamentale

$$(1) \qquad \alpha^{\theta} - \alpha^{t} = \frac{\omega}{S}\alpha^{x},$$

où, comme on sait,

θ désigne la température du thermomètre recevant les rayons du Soleil;
t la température de l'enceinte;
x la température effective du Soleil;
$\frac{\omega}{S}$ le rappport $\frac{1}{183960}$;
α la constante de Dulong 1,0077;

et même, pour écarter toute objection, n'employons la loi de Dulong et Petit que dans les limites entre lesquelles elle a été établie et désignons par $f(x)$ l'intensité de la

radiation émise par le Soleil à la température effective x, ce qui nous donne

$$(1') \qquad \alpha^\theta - \alpha^t = \frac{\omega}{S} f(x).$$

Posons $\alpha = 1 + \beta$, β ayant par suite la valeur 0,0077, et remarquons que, les excès observés n'étant jamais considérables, on peut prendre $\alpha^t \beta (\theta - t)$ pour valeur de la différence $\alpha^\theta - \alpha^t$, car

$$\alpha^\theta = \alpha^{t+\theta-t} = \alpha^t . \alpha^{\theta-t} = \alpha^t . (1 + \beta)^{\theta - t},$$

ou, en se bornant, avec Newton, aux deux premiers termes du développement de $(1 + \beta)^{\theta - t}$,

$$\alpha^\theta = \alpha^t [1 + \beta (\theta - t)]$$

et, par suite,

$$\alpha^\theta - \alpha^t = \alpha^t [1 + \beta (\theta - t)] - \alpha^t = \alpha^t \beta (\theta - t).$$

L'équation (1') s'écrira donc

$$\alpha^t \beta (\theta - t) = \frac{\omega}{S} f(x)$$

ou, en remplaçant $\frac{\omega}{S}$ et β par leurs valeurs numériques,

$$(2) \qquad \theta - t = \frac{1}{1416} \frac{f(x)}{\alpha^t};$$

$\theta - t$ devrait donc, dans l'hypothèse de $f(x)$ infiniment grand par rapport à α^t, être lui-même incomparablement supérieur à toutes les valeurs observées jusqu'ici.

L'hypothèse de $x = \infty$ mise de côté, l'équation (2) nous montre que $(\theta - t)$ doit en réalité décroître d'une manière continue au fur et à mesure que la température de l'enceinte s'élève, la loi de ce décroissement étant représentée par la formule

$$(3) \qquad \theta - t = \frac{c}{\alpha^t},$$

où c est une constante dont la valeur est proportionnelle à l'intensité de la radiation au moment de l'expérience (1).

III. — *Mesures faites à hautes températures.*

L'intérêt que présentait la détermination exacte de $\theta - t$ à diverses températures m'a engagé à reprendre à mon tour cette détermination avec toutes les précautions dont j'étais successivement arrivé à reconnaître la nécessité dans les mesures actinométriques.

L'appareil dont je me suis servi pour ces nouvelles expériences, et que j'appellerai *grand actinomètre* (*fig.* 13), se compose essentiellement, comme mon petit actinomètre, de deux enveloppes sphériques concentriques. Ces enveloppes sont ici en fer forgé. La sphère extérieure a 52 centimètres de diamètre; elle est percée de deux ouvertures : l'une, qui est l'ouverture d'admission, reliée par un tube de fer à une ouverture correspondante de la sphère intérieure, l'autre dans laquelle est vissé un long tube de fer servant à la condensation de la vapeur qui tend à s'échapper de l'appareil quand on chauffe le liquide introduit entre les deux boules. Ce tube est entouré d'un manchon

---

(1) Si l'on se borne aux petites valeurs de t, on peut écrire, en ne prenant que les deux premiers termes du développement de $\alpha^t = (1+\beta)^t$,

$$\theta - t = c - bt,$$

et, si l'on compare deux excès $\theta - t$ et $\theta_1 - t_1$ correspondant à des températures t et t_1 de l'enceinte, on a

$$(\theta_1 - t_1) - (\theta - t) = b(t - t_1);$$

c'est-à-dire que, pour les petites valeurs de t, les variations de l'excès sont proportionnelles aux variations de la température de l'enceinte, ce qui permettra de comparer facilement, comme s'ils avaient été observés à une même température, zéro par exemple, les excès obtenus à diverses températures, ne sortant pas des limites habituelles pour l'atmosphère ou les cours d'eau.

dans lequel on fait passer, si cela est nécessaire, un courant d'eau continu amené par le tube de caoutchouc représenté sur la figure et sortant par un tube semblable en haut du manchon.

Le liquide provenant de la condensation de la vapeur dans le tube de fer retombe dans la chaudière, et la boule

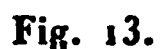
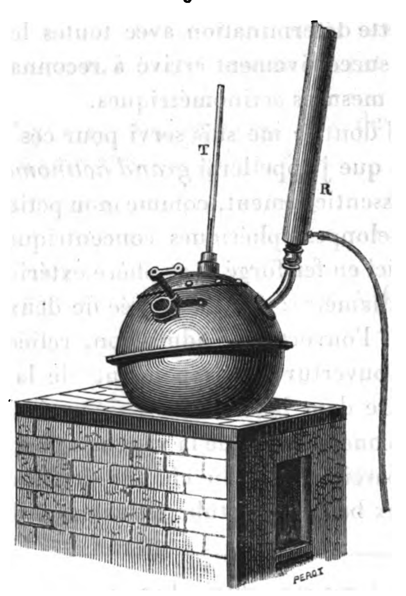


Fig. 13.



intérieure chauffée par la vapeur qui l'entoure de toutes parts est maintenue aussi longtemps que l'on veut à une température parfaitement constante. Tout l'appareil est installé sur un fourneau que j'ai fait construire dans la cour de la Faculté et qui est muni d'une cheminée de 15 mètres de hauteur. La boule repose sur une ouverture circulaire taillée dans la plaque de fonte qui forme la paroi supérieure du fourneau; et, en la manœuvrant avec de fortes pinces par le rebord équatorial, on peut lui donner

l'orientation convenable. On juge que l'actinomètre est bien exactement dirigé vers le Soleil lorsque la tache lumineuse déterminée par un œilleton fixé à l'appareil coïncide avec le repère marqué sur la boule, la ligne qui joint l'œilleton au repère ayant été déterminée parallèle à l'axe du tube d'admission.

Les expériences se font d'ailleurs exactement comme avec le petit actinomètre, et l'on a pris le même soin de faire varier les dimensions du thermomètre et de l'ouverture d'admission. Quant à l'enceinte, ses dimensions sont beaucoup plus considérables que dans les petits actinomètres : elle a 35 centimètres de diamètre. On n'a donc aucune perturbation à craindre de la part de l'enveloppe.

Le 26 août 1874, l'enceinte étant chauffée à 136°,50, l'excès observé à 1 heure de l'après-midi a été 8°,22 (la boule du thermomètre avait 14^mm^,7 de diamètre). A cet excès, correction faite du refroidissement, appliquons l'équation générale

$$\alpha^{\theta} - \alpha^{t} = \frac{\omega}{S}\alpha^{\xi} + \frac{\Omega}{S}\alpha^{y},$$

adoptant pour $\frac{\Omega}{S}\alpha^{y}$ la valeur 0,013, déterminée par des expériences préliminaires, et nous trouvons pour la température effective du Soleil, non corrigée de l'absorption produite par l'atmosphère,

$$\xi = 1408^{\circ},$$

ce qui diffère bien peu du nombre que donnait à la même heure le petit actinomètre, avec lequel on obtenait pour cette même température non corrigée

$$\xi = 1403^{\circ}.$$

Je noterai encore les observations suivantes, ainsi que les valeurs de ξ qui en résultent, et celles qu'a fournies en même temps le petit actinomètre :

	Température du thermomètre.	Température de l'enceinte.	Excès.	ξ.	Valeur de ξ au petit actinomètre.
h m	o	o	o	o	o
12 août, 1.00....	110,10	99,35	10,75	1407	1403
31 août, 1.45....	116,95	107,40	9,55	1399	1398
5 sept., 1.10....	125,40	116,15	9,25	1404	1410

La diminution de l'excès, toutes réserves faites sur les variations des chaleurs spécifiques, est donc très-sensible; et il y aurait grand intérêt à poursuivre ces expériences à des températures plus élevées que je n'ai pu le faire, de manière à fixer expérimentalement la loi suivant laquelle l'excès $\theta - t$ varie avec la température de l'enceinte. Même dans les limites étroites où j'ai opéré, l'accord des valeurs actuelles de ξ avec celles que l'on obtient à la température ordinaire au moyen du petit actinomètre ne paraîtra sans doute pas sans importance pour la détermination de la température effective du Soleil.

CHAPITRE V.

COMPARAISON DU SOLEIL ET D'UNE SOURCE A HAUTE TEMPÉRATURE.

Un moyen indirect de vérifier les conséquences des mesures actinométriques relativement à la température du Soleil se présente naturellement à l'esprit : c'est de comparer les effets actinométriques produits par le Soleil et par une source à température élevée et connue.

M. Soret [1] et le P. Secchi [2] ont l'un et l'autre tenté cette comparaison; M. Soret résume ainsi ses expériences : « Avec l'actinomètre que j'ai employé, la radiation solaire

[1] *Archives de Genève*, t. XLIX, p. 220; 1872.

[2] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 719; 1874.

à Genève produit un excès de température stationnaire $\theta - t$ qui dépasse 14°,5. Si, au lieu d'exposer l'actinomètre au Soleil, je dispose un disque de zircone ou de magnésie chauffé à la lampe oxyhydrique (gaz d'éclairage et oxygène), en le plaçant à une distance telle que son diamètre apparent, relativement au réservoir du thermomètre, soit le même que celui du Soleil, j'obtiens un excès de température $\theta - t$ de 0°,5 seulement. La température du disque est au moins égale et dépasse probablement celle de la fusion du platine. On peut donc l'évaluer à 1900 ou 2000 degrés. » Appliquant à cette expérience la formule

$$\alpha^\theta - \alpha^t = \frac{\omega}{S}\alpha^T,$$

M. Soret en déduit pour la température T 870 degrés, et conclut à l'inexactitude de la loi de Dulong et Petit, conclusion un peu hâtive.

La mesure actinométrique du rayonnement émis par le disque de zircone incandescent ne pourrait en effet fournir la température vraie de ce disque qu'à la condition que l'on connût le pouvoir émissif de la zircone à cette température. Admettre que ce pouvoir émissif est égal à l'unité, comme le fait implicitement M. Soret, c'est calculer la température effective du disque, température que rien ne définit à l'avance et que l'on ne peut pas rejeter ainsi, à moins de nier l'expérience même dont elle est la traduction immédiate.

J'admettrai donc cette température effective, j'admettrai aussi le nombre 2000 degrés auquel M. Soret évalue la température vraie de son disque de zircone; je pourrai alors calculer le pouvoir émissif de la zircone à 2000 degrés; et, si j'attribue ce pouvoir émissif à la surface solaire, je déduis des mesures actinométriques mêmes de M. Soret comme température vraie du Soleil 2500 degrés environ, c'est-à-dire précisément le nombre auquel me conduisent

mes propres recherches. Loin donc de rencontrer dans les expériences du savant professeur de Genève une objection à ma manière de voir, comme le veut M. Soret, j'y trouve une confirmation aussi satisfaisante que possible de l'exactitude de mes conclusions. Il ne s'agit d'ailleurs, bien entendu, que d'une vérification de l'ordre de grandeur du résultat; car l'expérience de M. Soret manque de précision. Un disque de zircone chauffé au chalumeau oxyhydrique constitue une source calorifique dont la température moyenne exacte est presque impossible à connaître, parce qu'elle peut différer beaucoup des températures locales qu'affecteront tels ou tels points en particulier.

Il y a encore bien plus d'incertitude sur la température de la lampe électrique, surtout quand on considère toute l'étendue du charbon visible pour la boule d'un thermomètre placé à quelque distance. Aussi ne m'arrêterai-je pas à discuter l'expérience du P. Secchi qui évalue la température de la lampe électrique à 3000 degrés, et en trouve la radiation 44 à 36 fois plus faible que celle du Soleil, ce qui n'est guère d'accord avec les résultats obtenus bien avant lui par MM Fizeau et Foucault [1]. Je ne m'arrêterai pas davantage à discuter son mode de raisonnement, qui se résume ainsi : puisque l'intensité de la radiation solaire est 44 fois plus forte que celle de la lumière électrique, la température du Soleil doit aussi être 44 fois plus élevée que celle de la lampe, soit plus de 100 000 degrés. L'inexactitude de la loi de Newton, poussée jusqu'à de telles températures, est surabondamment démontrée.

La difficulté principale de l'expérience est, comme on le voit, d'avoir une source à température élevée, uniforme et connue. J'ai pensé que ces conditions seraient remplies par un métal en fusion; le fer, sous ses différentes formes,

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, p. 370; 1844.

s'offrait dès lors naturellement à moi comme étant à la fois le plus facile à obtenir en grandes masses, et celui dont la température de fusion est le mieux connue. M. Grüner, reprenant et complétant les recherches de Pouillet, a en effet donné récemment, dans un important Mémoire inséré aux *Annales des Mines* [1], non-seulement les températures de fusion des fontes, laitiers et aciers, mais encore les températures de ces corps au sortir des hauts-fourneaux ou fours à fusion. C'est son travail qui m'a fourni l'élément capital de mes recherches, la température de la source de chaleur.

Cette source a été l'acier en fusion au moment où il sort de l'appareil Martin-Siemens. Grâce à l'obligeance de M. Charrière et de M. l'ingénieur Pinat, que je prie de recevoir ici tous mes remercîments, j'ai pu opérer sur la coulée du four Martin-Siemens qu'ils ont installé aux forges d'Allevard. Ce magnifique appareil leur fournit toutes les douze heures une coulée d'environ 3000 kilogrammes de cet acier renommé dans le monde entier, tant à cause de la qualité exceptionnelle des minerais d'Allevard, que par suite des soins tout spéciaux apportés à la fabrication. J'ai eu la bonne fortune de me trouver à Allevard en des jours où, par suite de la fabrication de ces énormes roues de 2 mètres de diamètre dont on munit maintenant les locomotives à grande vitesse, la coulée se partageait seulement en cinq ou six temps employés chacun à remplir un moule de 500 kilogrammes.

Le remplissage d'un pareil moule demandait environ $1^m 30^s$, et l'on s'est efforcé chaque fois de maintenir invariable de forme et de position le jet de métal fondu qui s'échappait verticalement d'un orifice carré de 28 millimètres de côté. J'ai donc pu, opérant par la méthode dyna-

---

(1) *Annales des Mines*, 7e série, t. IV, p. 254; 1873.

mique, la seule applicable ici, faire arriver sur mon appareil pendant un temps connu, une minute, la radiation de la veine liquide incandescente formée par l'acier en fusion.

Les différentes mesures que j'ai relevées pendant deux journées consécutives ont été parfaitement concordantes, d'où l'on peut conclure, ce qui n'est pas sans importance, que le métal liquide présente toujours à très-peu près la même température à sa sortie du four. Ces mesures donnent un excès thermométrique de $1^\circ,3$ en une minute et conduisent à la température effective $x = 1050^\circ$ pour la surface incandescente. Or la température vraie, le métal ayant déjà coulé depuis sa sortie sur une longueur de $0^m,50$, peut être évaluée avec une très-grande approximation à 1500 degrés.

Appelons T cette température; on aurait, en désignant par E le pouvoir émissif de l'acier en fusion,

$$E\alpha^T = \alpha^x,$$

d'où

$$E = 0,037,$$

valeur parfaitement admissible, MM. de la Provostaye et Desains ayant établi, contrairement à l'opinion de Melloni, que les métaux polis ont en général un pouvoir émissif extrêmement faible (1).

---

(1) J'ai fait aussi à Allevard deux mesures sur la coulée de fonte sortant d'un haut-fourneau. Toutefois, la largeur de la coulée n'ayant pas été parfaitement constante, quelque soin que l'on eût pris pour me fournir les conditions les plus avantageuses, je ne rapporte ces expériences qu'avec quelque réserve. Elles m'ont donné $x = 830^\circ$.

Admettons pour la fonte même valeur du pouvoir émissif que pour l'acier et comparons les intensités des deux radiations α^{830} et α^{1050} de la coulée de fonte et du jet d'acier : en partant de ces nombres, un calcul facile nous montre que, si l'acier, à la sortie du four Martin-Siemens, était à la température de 1500 degrés, la fonte, à 1 mètre environ du trou de coulée, devait être à un peu moins de 1300 degrés, ce qui est bien d'accord avec les nombres de M. Grüner. Si d'ailleurs on considère que tous ces calculs sont basés sur l'hypothèse de la constance de α dans l'expres-

D'autre part, le même thermomètre qui nous a servi devant la coulée du four Martin-Siemens monte au Soleil de 4°,2 en une minute, accusant ainsi, sous l'influence de la radiation solaire, un excès de température 3 fois $\frac{1}{2}$ plus considérable que celui dû à l'acier incandescent. Si donc on admet entre l'intensité d'une radiation et son effet actinométrique une proportionnalité qui ne peut pas être bien éloignée de la vérité, tant que l'on se renferme entre des limites suffisamment étroites, on peut déterminer immédiatement la température qu'il faudrait attribuer à la surface du Soleil pour qu'elle donnât lieu à une radiation 3 fois $\frac{1}{2}$ plus intense que celle de l'acier en fusion. On trouve ainsi pour la température effective du Soleil 1600 degrés environ, c'est-à-dire un nombre parfaitement d'accord avec celui que nous avons admis comme résultat des mesures directes de chaleur solaire.

CHAPITRE VI.

TEMPÉRATURE MOYENNE VRAIE DE LA SURFACE DU SOLEIL.

Quelque idée que l'on puisse se faire de la constitution de la surface du Soleil, on admettra sans peine que le pouvoir émissif de cette surface se rapproche davantage de celui de l'acier en fusion que de celui du noir de fumée. Sans insister sur cette circonstance, que le fer est certainement l'un des métaux dominants de la surface (puisque l'analyse spectrale nous montre 450 raies du spectre solaire en coïncidence avec des raies du fer), je rappellerai du moins le fait extrêmement important, mis en évidence par M. Hirn, de la grande transparence des gaz incandescents, d'où la

---

sion α^x du rayonnement d'un corps à la température effective x, l'ensemble de ces mesures paraîtra favorable à l'exactitude de la loi de Dulong et Petit aux températures élevées.

possibilité d'un pouvoir émissif de la surface solaire sensiblement égal à celui d'un bain de métal incandescent. Or les expériences rapportées au Chapitre précédent nous donnent, pour l'un des métaux les plus importants du globe solaire, le pouvoir émissif déterminé, sinon peut-être avec une très-grande précision, du moins (ce qui est surtout important pour le but spécial que j'ai en vue) dans les conditions mêmes d'expérimentation adoptées pour l'étude de la radiation solaire. Si l'on acceptait cette détermination comme fournissant une valeur approchée du pouvoir émissif de la surface du Soleil, on en conclurait, pour la température vraie, $T = 2000^\circ$.

Mes recherches, encore inachevées, sur la radiation des corps incandescents et particulièrement des sources à enveloppes gazeuses incandescentes, me portent à regarder le pouvoir émissif moyen du Soleil comme encore notablement inférieur à celui de l'acier en fusion, et à adopter pour la température moyenne vraie du Soleil une valeur très-voisine de

$$T = 2500^\circ.$$

Cette valeur, quoique reposant sur des déterminations incomplètes, est elle-même beaucoup mieux déterminée qu'on ne le croirait d'abord : il faudrait, en effet, pour la faire varier de 100 degrés, réduire au $\frac{1}{3}$ de sa valeur le nombre admis pour le pouvoir émissif dans le calcul de la formule

$$\alpha^T = \frac{\alpha^x}{E}.$$

La forme exponentielle de la fonction dont on détermine directement la valeur pour en tirer ensuite celle de T assure donc à l'évaluation de la température du Soleil une précision beaucoup plus grande que l'on aurait osé l'espérer, une précision supérieure, je ne crains pas de le dire, à celle que l'on a jusqu'ici atteinte dans la plupart des

mesures de hautes températures pour les sources calorifiques terrestres.

Cette température de 2500 degrés paraîtra d'ailleurs très-vraisemblable à tout esprit non prévenu. Nous savons, en effet, aujourd'hui que les éléments constitutifs du Soleil sont, d'une manière générale, identiques à ceux qui entrent dans la formation de notre globe et des autres planètes. Ce que Laplace avait supposé dans sa grandiose conception du système du monde, les spectroscopistes modernes l'ont matériellement et indubitablement prouvé. M. H. Sainte-Claire Deville a dès lors pu affirmer que la chaleur du Soleil ne devait pas être, comme on l'avait cru jusque-là, hors de toute comparaison avec celle des sources terrestres. Les limites que sa grande découverte de la dissociation assigne aux températures industriellement réalisables s'imposent également aux températures produites à la surface du Soleil par les réactions réciproques des mêmes agents chimiques que ceux dont nous disposons. Tout en tenant compte des circonstances spéciales, et en particulier de la pression, qui peuvent reculer dans une certaine mesure ces limites mêmes, on ne saurait donc logiquement admettre pour la température du Soleil un nombre bien différent de celui que je propose ici.

Une objection très-sérieuse m'a cependant été faite par M. Berthelot [1]. Dans le cours de ses recherches sur la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène, M. Berthelot a plus d'une fois observé que, au foyer d'une puissante lentille à échelons, « le charbon passe du blanc éblouissant à la couleur rose qui répond à une température plus élevée et voisine de celle à laquelle le platine fond sous l'influence de la chaleur solaire, concentrée ainsi par de fortes lentilles. Ces phénomènes, ajoute-t-il, prouvent

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1822; 1874.

que la température moyenne du Soleil, nécessairement supérieure à celle du foyer qui en dérive, doit surpasser 2500 degrés. Au surplus, le mot *température du Soleil*, depuis les découvertes de MM. Janssen, Lockyer et des spectroscopistes, ne présente peut-être pas un sens suffisamment défini, cette température variant nécessairement d'une région à l'autre de la surface dans des limites calculables. » A cela je répondrai que c'est précisément cette variation qui rend les phénomènes calorifiques cités par M. Berthelot parfaitement conciliables avec une température moyenne de la surface du Soleil égale à 2500 degrés. En effet, une lentille exposée aux rayons solaires donne en son foyer une petite image du Soleil ([1]) et les inégalités considérables de température signalées à la surface du disque solaire se reproduisent nécessairement aux différents points de l'image, de sorte que, avec une température moyenne de l'image nécessairement inférieure à 2500 degrés, on peut très-bien avoir en certains points une température de plus de 2500 degrés, en admettant ce chiffre sans discussion.

CONCLUSIONS.

Je résumerai en quelques lignes les conclusions de ce travail :

1° L'intensité de la radiation solaire à la limite de l'atmosphère a pour mesure absolue 2,54; c'est-à-dire que la quantité de chaleur tombant en 1 minute sur 1 centimètre carré de surface serait capable d'élever de 2°,54 la température de 1 gramme d'eau.

2° La radiation est affaiblie par son passage à travers

([1]) Avec une lentille à échelons de 1 mètre de foyer, cette image a 68 millimètres carrés de surface.



l'atmosphère dans un rapport marqué par l'expression

$$p^{\frac{H+(Z-z)Kf}{760}\varepsilon}.$$

où p et K sont des constantes, H la pression barométrique, Z le niveau de la première couche dépourvue de vapeur d'eau, z le niveau de la station où l'on observe, f la tension moyenne de la vapeur d'eau dans la colonne d'air de hauteur $Z-z$, ε l'épaisseur de l'atmosphère, l'épaisseur au zénith étant prise pour unité.

3° La température effective du Soleil, déduite des mesures actinométriques, est 1500 degrés.

4° Cette température est confirmée par les mesures effectuées dans une enceinte à température élevée. Ces mesures ont montré que l'excès de température accusé par un thermomètre sous l'action des rayons du Soleil dépend de la température t de l'enceinte. Je prouve, d'autre part, que cet excès a pour expression

$$\theta - t = \frac{c}{\alpha^t};$$

α étant la constante de Dulong.

5° En estimant le pouvoir émissif moyen de la surface du Soleil égal à celui de l'acier en fusion à 1500 degrés, la température moyenne vraie de la surface serait T = 2000°; et, en admettant la valeur plus probable du pouvoir émissif des sources incandescentes à atmosphère gazeuse, on trouve, pour la température moyenne vraie de la surface du Soleil,

$$T = 2500°.$$



DÉCOMPOSITION PYROGÉNÉE DE L'AZOTATE D'AMMONIAQUE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Ayant eu occasion de faire quelques expériences sur la décomposition pyrogénée de l'azotate d'ammoniaque, j'ai observé certains faits qui ne me semblent pas sans intérêt, au point de vue de la Mécanique chimique.

2. L'azotate d'ammoniaque fond vers 152 degrés, température que l'eau préexistante ou formée par la décomposition du sel ne permet pas de préciser très-exactement. C'est seulement à partir de 210 degrés qu'il commence à se décomposer suffisamment pour fournir un volume de gaz appréciable en quelques minutes. Cette décomposition devient de plus en plus active, à mesure que la température du sel fondu est élevée par une source de chaleur, sans que la température s'arrête cependant à aucun point fixe entre 200 et 300 degrés [1]. Si l'on continue à pousser le feu, la réaction devient explosive.

Ces caractères sont ceux d'une décomposition exothermique; ce qui est conforme à mes expériences calorimétriques, d'après lesquelles la formation calculée du protoxyde d'azote,

$$AzO^6H, AzH^3 \text{ fondu} = 2AzO + 2H^2O^2 \text{ gaz, dégage env.} \quad + 26^{Cal}.$$

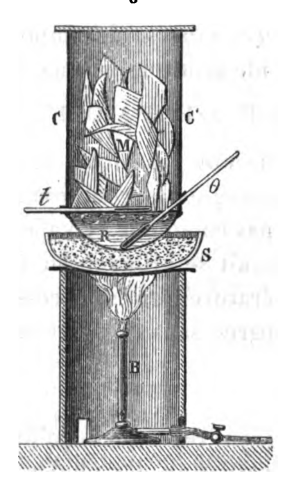
3. Cependant, d'après mes essais, la quantité de protoxyde d'azote recueilli demeure toujours fort inférieure à la théorie, à cause de la volatilité apparente ou réelle de

[1] En produisant un arrêt momentané dans l'échauffement, il est facile de provoquer une suspension du dégagement gazeux, qui est suivie, lors d'un échauffement ultérieur, par des phénomènes analogues à ceux que présente un liquide surchauffé au-dessus de son point d'ébullition normal, phénomènes si bien étudiés par M. Gernez.

l'azotate d'ammoniaque. L'écart est même très-considérable si l'on opère à la température la plus basse et de façon à empêcher, autant que possible, les portions sublimées dans les parties froides de l'appareil, de retomber à mesure dans les parties échauffées, en même temps que l'eau condensée.

4. On peut d'ailleurs sublimer l'azotate d'ammoniaque, sans le détruire notablement, en plaçant ce sel fondu à l'avance dans une capsule R, que l'on ferme à l'aide d'une feuille de papier buvard, collée sur son ouverture et surmontée d'un cylindre de carton CC', ce dernier étant rempli lui-même de larges morceaux de verre.

Fig. 1.



On chauffe sur un bain de sable S, à l'aide d'un bec de Bunsen B, convenablement réglé, en veillant à ce que la température du sel fondu (donnée par un thermomètre θ qui y est plongé obliquement) ne dépasse pas 190 à 200 degrés. Une proportion très-considérable du sel se sublime alors en beaux cristaux brillants, qui s'attachent aux parois de la capsule et à la face inférieure du papier.

Une portion le traverse même et se condense au delà, sous la forme d'une fumée blanche, très-divisée et très-difficile à recueillir.

J'avais d'abord soupçonné dans cette fumée l'existence de quelque composé spécial, tel qu'un amide azotique; mais j'en ai constaté l'identité avec l'azotate d'ammoniaque par une analyse complète.

La température du papier ainsi traversé par la vapeur peut s'élever au delà de 120 et même de 130 degrés (donnée par un thermomètre horizontal *t* posé sur la face supérieure du papier), sans que le papier soit altéré notablement.

J'attache quelque intérêt à cette expérience, comme propre à démontrer que l'azotate d'ammoniaque peut être *volatilisé en nature*, sans se décomposer au préalable en ammoniaque et acide azotique gazeux :

$$AzO^6H, AzH^3 = AzO^6H + AzH^3,$$

qui se recombineraient plus loin, leur mélange dissocié possédant toute l'énergie des composants isolés. En effet, on ne comprend pas comment la vapeur d'acide azotique monohydraté pourrait se trouver en contact avec le papier, à une température qui est nécessairement comprise entre 130 et 190 degrés, sans l'oxyder ou le détruire instantanément.

Je me suis aperçu récemment d'une faute de calcul commise dans l'évaluation des chaleurs dégagées par les décompositions multiples de l'azotate d'ammoniaque (ce Recueil, 5e série, t. VI, p. 188). 20 unités ont été ajoutées par erreur à presque tous les nombres. Voici les valeurs rectifiées :

AzO^6H, AzH^3 solide	$= Az^2O^2 + 2H^2O^2$ liquide : dégage	$+37,3$
Id.	fondu $= Az^2O^2 + 2H^2O^2$ gaz, environ . .	$+26,0$
Id.	id. $= Az^2 + O^2 + 2H^2O^2$ gaz, env. . . .	$+44,0$

AzO^6H, AzH^3 fondu		$= Az + AzO^2 + 2H^2O^2$ gaz......	$+ 1,0$
Id.	id.	$= 1\frac{1}{2} Az + \frac{1}{2} AzO^4 + 2H^2O^2$ gaz..	$+32,0$
Id.	id.	$= AzO^6H$ gaz $+ AzH^3$ gaz.......	$-30,0$

Cette rectification numérique ne modifie en rien les conclusions que j'avais établies relativement à ces décompositions multiples.

PRÉPARATION DE L'ACÉTYLÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

1. J'avais préparé l'acétylène, à l'origine, en déshydrogénant par la voie sèche, c'est-à-dire par l'action de la chaleur rouge, l'éthylène

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2$$

et ses dérivés : alcool, éther, etc.

L'éther surtout fournit des rendements très-notables. L'opération n'en est pas moins longue et pénible, à cause de la faible proportion d'acétylène contenue dans les gaz pyrogénés.

M. Sawitch proposa, quelques années après, d'opérer cette déshydrogénation par voie humide, en faisant agir sur le bromure d'éthylène la potasse dissoute dans l'alcool ordinaire, ou mieux dans l'alcool amylique. Mais, dans la pratique, ce procédé de préparation n'est guère moins long ni moins coûteux que le précédent, quand il s'agit de préparer une proportion un peu notable d'acétylène. En outre, le dernier gaz demeure souillé de vapeurs bromurées et de vapeurs alcooliques qui en modifient les réactions; ce qui m'avait fait conserver d'abord le premier procédé.

L'action de l'étincelle électrique, si elle n'exigeait un si long temps pour transformer une grande quantité de ma-

tière, serait assurément le procédé de préparation le plus fructueux. Par exemple, le formène, au bout de quelques heures, double presque de volume, en fournissant un gaz qui renferme 12,5 centièmes d'acétylène; ce qui fait un rendement de près de 50 pour 100, par rapport au formène employé. Si l'on élimine à mesure l'acétylène formé, de façon à prévenir la limitation des réactions, le rendement peut s'élever, d'après mes expériences, jusqu'à 87 centièmes : rendement supérieur à celui que l'on obtient dans la plupart des préparations organiques et même minérales. Mais il est fort long de préparer et d'isoler quelques litres d'acétylène pur, en employant ce procédé.

2. La combustion incomplète des composés hydrocarbonés, à la température rouge, constitue une méthode de formation de l'acétylène non moins générale que l'action directe de la chaleur rouge, ou celle de l'étincelle électrique [1]. En modifiant légèrement les dispositions des expériences destinées à établir le principe de cette formation, il est facile de recueillir l'acétylène formé : il suffit de disposer d'une aspiration continue pour faire passer les gaz au travers des réactifs liquides, destinés à recueillir l'acétylène sous la forme d'acétylure cuivreux. Or les trompes à air, dont l'emploi est consacré aujourd'hui dans la plupart des laboratoires, remplissent parfaitement cette indication. Je n'aurais pas cru nécessaire de décrire dans une publication spéciale les appareils que j'emploie depuis une dizaine d'années pour préparer l'acétylène et que je montre tous les ans dans mes cours publics, si quelques personnes ne m'avaient engagé avec insistance à en donner la figure, pour la commodité des expérimentateurs.

La combustion incomplète se produit en particulier sur le gaz d'éclairage, dans l'intérieur de la cheminée d'un bec

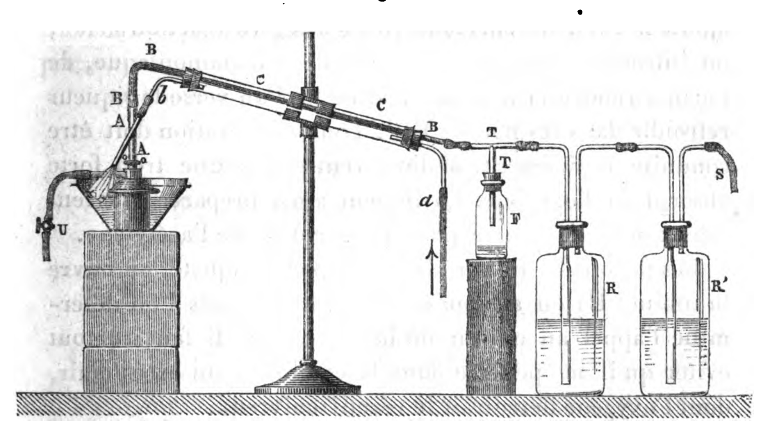
---

[1] *Voir* mes Mémoires, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 52, 1862; 4e série, t. IX, p. 419.

Bunsen, A, conformément à une remarque de M. Rieth. On règle l'accès du gaz à l'aide du robinet U, suivant la rapidité du courant d'air appelé par la trompe en S. Pendant toute la préparation, le gaz doit se trouver en excès suffisant pour sortir à droite et à gauche, par les deux orifices inférieurs de la cheminée du bec A, sans pourtant former au dehors une flamme trop considérable.

Le bec AA est surmonté d'un tuyau de cuivre jaune, BBB, dans la portion verticale duquel il s'engage à frotte-


Fig. 1.



ment sur une certaine longueur, de façon à produire un canal continu. Ce tuyau se recourbe presque aussitôt, en faisant un angle de 30 à 40 degrés environ avec le plan horizontal [1]. Cette branche inclinée, longue de 40 à 50 centimètres, est entourée d'un réfrigérant, CC, dans lequel circule de *a* en *b* un courant continu d'eau froide, destiné à condenser la vapeur d'eau produite dans la combustion incomplète : l'eau ainsi condensée s'écoule

---

(1) C'est M. Wiessnegg, constructeur bien connu des physiciens et des chimistes, qui a disposé pour moi ce petit appareil.

à mesure par l'orifice inférieur d'un large tube à trois branches, TT, assemblé avec BB par un caoutchouc. Cet orifice inférieur s'ouvre librement dans un flacon F.

Puis viennent deux grands flacons, R, R', de 2 à 3 litres chacun, remplis de chlorure cuivreux ammoniacal.

Je prépare ce dernier réactif en dissolvant l'oxyde de cuivre à froid dans l'acide chlorhydrique du commerce; on verse la liqueur dans des flacons à moitié remplis de tournure de cuivre, qui la décolore rapidement; puis, on la reverse dans de l'ammoniaque du commerce, contenue au sein de grandes fioles entourées d'eau froide; on ajoute le chlorure cuivreux jusqu'à légère réaction acide; on introduit alors une nouvelle dose d'ammoniaque, de façon à rendre la liqueur alcaline, et l'on verse la liqueur refroidie dans les flacons RR'. Toute l'opération doit être conduite rapidement, si l'on veut éviter une trop forte absorption d'oxygène. La liqueur ainsi préparée convient mieux que toute autre pour l'absorption de l'acétylène.

Les flacons R, R' remplis, et l'appareil ajusté, on ouvre le robinet U; on allume le gaz aussitôt, puis l'on détermine l'appel au moyen de la trompe S. Il faut surtout éviter qu'il ne pénètre dans la cheminée un excès d'air, dont l'oxygène détruirait le réactif cuivreux.

L'appareil, une fois réglé, fonctionne de lui-même, presque sans surveillance, et marche jour et nuit. Après chaque nuit, on arrête le courant gazeux pendant un quart d'heure, afin de laisser l'acétylure cuivreux se déposer. Quand la proportion en est suffisante, par exemple, si la couche précipitée occupe la moitié ou les trois quarts du premier flacon R, on enlève celui-ci, on le remplace par le second flacon R', et l'on ajuste, en place de ce dernier, un nouveau flacon rempli de réactif frais; puis on reprend l'opération.

Le flacon R ainsi mis à part, on laisse reposer; on décante avec un siphon la liqueur supérieure et on la remplace par

de l'eau distillée; on lave ainsi le précipité d'acétylure cuivreux par décantation, en agitant après chaque addition d'eau distillée, jusqu'à ce que la liqueur surnageante soit absolument incolore et *exèmpte d'ammoniaque*. C'est là une condition capitale, si l'on veut conserver pendant quelque temps l'acétylure cuivreux humide; autrement, il s'oxyde et se détruit rapidement. Cet acétylure sert ensuite à préparer l'acétylène au moment voulu, au moyen de l'acide chlorhydrique (1).

En opérant comme il vient d'être dit, on obtient en une nuit, avec un seul bec de gaz, une proportion d'acétylure cuivreux capable de fournir 4 litres environ d'acétylène pur.

SUR LA FORMATION THERMIQUE DES DEUX ALDÉHYDES PROPYLIQUES ISOMÈRES;

PAR M. BERTHELOT.

1. M. Is. Pierre ayant bien voulu me donner un échantillon d'aldéhyde propylique normal, bouillant entre 47 et 47°,5 et offrant les caractères d'une grande pureté, j'ai profité de cette circonstance pour étudier la formation thermique de cet aldéhyde orthopropylique, et la comparer avec celle de son isomère, l'acétone ou aldéhyde isopropylique : ainsi se trouve complétée l'étude parallèle que j'avais déjà faite des alcools orthopropylique et isopropylique (*voir* ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 335).

2. La formation thermique d'un aldéhyde normal peut

(1) Sur la décomposition de l'acétylure cuivreux par l'acide chlorhydrique, *voir* mon *Traité élémentaire de Chimie organique*, p. 33; 1872.

être définie complétement par la connaissance de la chaleur dégagée dans sa métamorphose en l'acide correspondant, comme je l'ai montré lors de mes recherches sur l'aldéhyde éthylique (¹). J'ai suivi exactement la même marche dans mes expériences actuelles, en évitant seulement de prolonger la réaction du permanganate de potasse sur l'aldéhyde orthopropylique au delà de quatre à cinq minutes, afin de prévenir une oxydation plus profonde, qui se développe ensuite très-lentement.

Par exemple, on mélange d'une part 1500 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu,

$$(1 \text{ éq.} = 49^{gr} = 1^{lit})$$

avec 160 centimètres cubes d'une solution titrée de permanganate

$$(20^{gr} = 1^{lit}).$$

On dissout d'autre part $1^{gr},155$ d'aldéhyde orthopropylique dans 300 centimètres cubes d'eau; puis on mélange cette solution avec la solution acide de permanganate, à la température ordinaire.

Au bout de quatre à cinq minutes, la réaction fondamentale est terminée; on ajoute 150 centimètres cubes d'une solution titrée d'acide oxalique

$$(31^{gr},5 \text{ d'acide cristallisé} = 1^{lit}).$$

Tout se décolore en deux minutes, et l'on achève le dosage, en ajoutant goutte à goutte la solution titrée de permanganate, jusqu'à coloration permanente (²).

J'ai trouvé ainsi que $58^{gr} = 1$ éq. d'aldéhyde orthopropylique ont pris $16^{gr},12$ d'oxygène.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. IX, p. 174.

(²) Les proportions employées ici sont celles d'une expérience calorimétrique. Si l'on voulait seulement doser l'oxygène, on pourrait réduire tous les volumes au dixième, sans nuire à l'exactitude.

La théorie pour la formation de l'acide propionique

$$C^6H^6O^2 + O^2 = C^6H^6O^4$$

exige 16 grammes d'oxygène.

3. Donnons quelques détails sur cette transformation. La réaction de l'aldéhyde orthopropylique sur le permanganate fortement acidifié ne donne pas lieu à une réduction totale, pas plus que la réaction de l'aldéhyde éthylique; il se forme également des oxydes de manganèse intermédiaires (*voir* ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 176). C'est là ce qui exige l'intervention de l'acide oxalique, pour tout ramener à un état final défini.

En outre, l'oxydation ne s'arrête nettement à la formation de l'acide propionique, que si l'on opère à froid et si l'on ne prolonge pas la réaction au delà de quatre à cinq minutes : sinon l'acide propionique s'oxyde à son tour, quoique beaucoup plus lentement. Dans une expérience qui avait duré sept minutes, l'oxygène absorbé a été trouvé égal à $+ 16^{gr},85$ pour 1 équivalent d'aldéhyde. En opérant vers 50 degrés, il s'est élevé à $17^{gr},09$ et $17^{gr},49$.

Ces résultats montrent dans quelles conditions il convient de se placer pour les essais calorimétriques. Ceux-ci ont été d'ailleurs accompagnés chaque fois par le dosage de l'oxygène absorbé dans l'expérience même.

4. Cela posé, on mesure, par les procédés ordinaires, la chaleur dégagée :

1° Par la dissolution de l'aldéhyde dans 250 parties d'eau ;

2° Par le mélange de l'acide sulfurique étendu avec la solution du permanganate ;

3° Par la réaction de l'aldéhyde orthopropylique sur le mélange ci-dessus : on a trouvé, par exemple, $+ 82^{Cal},8$ pour $C^6H^6O^2$; nombre qui ne se rapporte pas à un état d'oxydation défini du manganèse ;

4° Par la réaction d'un excès convenable d'acide oxa-

lique étendu sur la liqueur précédente : les volumes relatifs des liqueurs ayant été disposés à l'avance de façon à maintenir la totalité de l'acide carbonique en dissolution.

On termine en dosant l'excès d'acide oxalique à l'aide du permanganate.

Ces résultats obtenus, on fait la somme des quatre quantités de chaleur définies plus haut; on retranche de cette somme l'excès de chaleur fourni par le poids consommé de permanganate pur, par rapport à une oxydation faite à l'aide de l'oxygène libre, *dans la condition spéciale des expériences* (*voir* sur ce point, qui est capital, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 309); on retranche encore la chaleur qui serait dégagée par l'oxydation opérée à l'aide de l'oxygène pur, agissant sur le poids même d'acide oxalique nécessaire pour compléter la réduction de la dose initiale du permanganate : cet excès d'oxygène peut être évalué à l'aide du dernier dosage.

En définitive, il reste ainsi la quantité de chaleur dégagée lorsque le poids d'oxygène consommé dans l'expérience et supposé libre s'est uni avec l'aldéhyde orthopropylique. Si ce poids était à celui de l'aldéhyde strictement dans le rapport de 16gr : 58gr, le calcul s'achèverait aisément; mais l'oxygène consommé surpasse toujours un peu le poids théorique, son rapport s'élevant à 16,12 et 16,85 au lieu de 16,00 dans mes deux essais. J'ai tenu compte de cette circonstance, en rapportant tous les phénomènes au poids de l'oxygène consommé, au lieu de tout rapporter au poids de l'aldéhyde : ce qui fait une correction assez légère pour être acceptée dans ce genre d'essais.

5. En définitive, 58 grammes d'aldéhyde orthopropylique ayant absorbé 16gr,12 et 16gr,85 d'oxygène dans les essais calorimétriques, soit O^2 pour $C^6H^6O^2$, j'ai

trouvé, tous calculs faits (d'après le poids de l'oxygène fixé) :

$C^6H^6O^2$ dissous + O^2 gaz = $C^6H^6O^4$ dissous, à 23 degrés,
dégage + 69,8 et + 70,75, en moyenne + 70,3.

D'autre part, $C^6H^6O^2$ pur + 840 H^2O^2, à 23°, dégage... + 4,0.

En admettant que $C^6H^6O^4$ liq. + eau dégage + 0,5 (*voir* ce Recueil, 5ᵉ série, t. VI, p. 331, *note*), on trouve

$C^6H^6O^2$ pur + O^2 = $C^6H^6O^4$ pur, dégage..... + 73,8;

nombre très-voisin de + 70^{Cal},1, dégagé par la transformation de l'aldéhyde éthylique en acide acétique.

Les mêmes nombres, à très-peu de chose près, sont applicables à la métamorphose d'un aldéhyde gazeux en acide gazeux, attendu que la vaporisation de l'acide et celle de l'aldéhyde produisent le même volume de gaz et absorbent dès lors des quantités de chaleur peu différentes. Ces nombres surpassent de près d'un quart la chaleur de combustion de l'hydrogène :

$$H^2 + O^2 = H^2O^2 \text{ gaz} : + 59^{Cal}.$$

J'aurais voulu comprendre dans mes essais l'oxydation des aldéhydes isobutylique et benzylique; mais le dosage de l'oxygène cédé à ces corps par le permanganate n'a pas fourni de résultats réguliers, soit en raison de la purification imparfaite des composés, soit pour toute autre cause.

6. *Chaleur de combustion.* — En admettant que la chaleur de combustion de 1 gramme d'acide propionique soit égale à 4690 calories (¹), d'après la courbe de MM. Favre et Silbermann (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXIV, p. 440), je trouve pour celle de

(¹) Rappelons que 1000 calories valent 1 Calorie.

$C^6H^6O^4 = 74^{gr}$ la valeur $345^{Cal},6$. D'où résulte, pour la chaleur de combustion de l'aldéhyde orthopropylique,

$$C^6H^6O^2 = 58^{gr}$$

419,4 Calories.

7. *La formation depuis les éléments:*

$$C^6(\text{diamant}) + H^6\text{gaz} + O^2 = C^6H^6O^2 \text{ liq. dégage} : +69^{Cal},6.$$

Depuis l'alcool orthopropylique:

$$C^6H^8O^2 + O^2 = C^6H^6O^2 + H^2O^2 \ldots\ldots \quad +56,6.$$

Depuis le propylène:

$$C^6H^6 \text{ gaz} + O^2 = C^6H^6O^2 \text{ liq.} : +73 \ldots \quad \text{gaz} : +66 \text{ environ},$$

valeurs qui ne s'écartent pas beaucoup de la chaleur de formation de l'eau par l'hydrogène.

La formation de l'aldéhyde propylique normal paraît s'effectuer réellement, lorsqu'on traite le propylène par l'acide chromique pur, réaction qui dégage environ 6 Calories de plus que celle de l'oxygène libre. Seulement, l'aldéhyde orthopropylique se change à mesure en acide propionique dans ces conditions (*Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XXIII, p. 216, et 5e série, t. VI, p. 454).

Cette réaction est simultanée d'ailleurs avec la formation de l'aldéhyde isopropylique (acétone), aux dépens d'une autre portion de propylène; formation qui dégage une quantité de chaleur fort peu différente, soit : +68,5 au lieu de +73.

8. Le rapprochement entre la chaleur de formation de l'aldéhyde orthopropylique et de l'acétone au moyen du propylène, circonstance qui répond à une formation réelle et simultanée de ces deux corps au moyen d'un même générateur, se retrouve entre les chaleurs de combustion et les chaleurs de formation des deux aldéhydes. En effet,

la chaleur de combustion totale de l'acétone, trouvée par expérience, est égale à $+424^{Cal}$ pour $C^6H^6O^2$; au lieu de $+419$ pour l'aldéhyde orthopropylique.

La chaleur dégagée par la réunion des éléments de l'acétone

$$C^6 + H^6 + O^2 = C^6H^6O^2$$

est $+65$; au lieu de $+69,6$ pour l'aldéhyde orthopropylique.

Il suit de ces données, admises comme exactes, que :

La transformation d'un aldéhyde primaire et normal en aldéhyde secondaire isomérique dégagerait une quantité de chaleur très-petite ou nulle.

J'étais déjà arrivé à la même conclusion, à l'aide de données absolument indépendantes des précédentes, pour la transformation réciproque des deux alcools propyliques isomères, l'alcool normal et l'alcool isopropylique (ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 337).

D'où il suit encore que la transformation de chacun de ces alcools isomères dans l'aldéhyde correspondant, par oxydation, dégage à peu près la même quantité de chaleur. Résultat conforme à ce que l'expérience m'a montré pour une autre transformation semblable de ces deux mêmes alcools, à savoir leur métamorphose en acides propylsulfuriques isomériques (même volume, p. 313 et 314).

Rappelons aussi que les chlorures et bromures acides des trois acides valériques isomères et ceux des deux acides butyriques isomères, aussi bien que les sels dissous de ces divers acides, dégagent à peu près les mêmes quantités de chaleur dans leur formation, à partir des acides isomériques correspondants; ce rapprochement est établi par les recherches que nous avons faites, M. Louguinine et moi (même Recueil, 5e série, t. VI, p. 317, 324, 320).

Il en est de même de la formation thermique des éthylsul-

fates et des iséthionates dissous, au moyen d'une même base et des deux acides isomériques. Si l'on ajoute que les deux acides éthylsulfurique et iséthionique sont deux acides isomériques, formés depuis l'alcool et l'acide sulfurique avec des dégagements de chaleur presque identiques (t. IX, p. 316), on est conduit par le rapprochement des résultats obtenus sur une trentaine de composés, comprenant des corps aussi différents que les alcools, les aldéhydes, les acides et sels gras, les chlorures et bromures acides, les acides sulfoconjugués isomériques, à cette conclusion générale d'une haute importance, à savoir que :

Les corps isomères, de même fonction chimique, sont formés, depuis leurs éléments, avec des dégagements de chaleur presque identiques, et le rapprochement subsiste dans la formation de leurs dérivés isomériques.

On se rend compte de cette loi, en observant que la différence entre les arrangements particuliers de tels corps est trop minime pour qu'il puisse y avoir un grand écart entre la somme des travaux moléculaires accomplis dans leur formation.

Hâtons-nous de rappeler qu'il n'en est pas de même lorsqu'une substance se change en polymère, circonstance qui équivaut à une véritable combinaison chimique et qui produit, dans la plupart des cas, un dégagement de chaleur. Il y aurait également dégagement de chaleur, si l'on transformait un corps en un isomère plus stable, plus dense, moins volatil, doué d'une fonction différente, par exemple l'éther acétique en acide butyrique ([1]).

([1]) *Voir*, sur ces questions, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 356 et 349, et ma *Leçon sur l'isomérie*, professée devant la Société chimique de Paris en 1863, p. 29, 33, 98; chez Hachette.



SUR LA FORMATION THERMIQUE DE L'ACIDE CHLORIQUE ET DES CHLORATES;

PAR M. BERTHELOT.

1. La suite de mes recherches sur la poudre et les matières explosives (*voir* ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 161) m'a conduit à examiner la formation thermique de l'acide chlorique et des chlorates, sujet qui a déjà été traité par MM. Favre, Frankland et Thomsen, mais avec des résultats fort discordants.

D'après M. Favre (1), qui a cherché à mesurer la chaleur dégagée dans la réaction du chlore gazeux sur la potasse concentrée, l'union du chlore et de l'oxygène, pour former l'acide chlorique

$$Cl + O^5 + HO + \text{Eau} = ClO^5,HO \text{ étendu},$$

absorberait $-65^{Cal},2$; la décomposition du chlorate de potasse solide en oxygène et chlorure de potasse

$$ClO^6K = KCl + O^6 \text{ dégagerait} \ldots + 64,9.$$

Mais le calcul du savant auteur est compliqué et repose sur des données incertaines, telles que l'insolubilité supposée des sels formés dans la solution alcaline.

M. Frankland (2) ayant brûlé diverses matières organiques, d'une part avec l'oxygène libre, et d'autre part avec le chlorate de potasse, a trouvé, dans trois essais, que l'excès de chaleur développé par $9^{gr},75$ de chlorate de potasse s'élevait à 378, 326 et 341, en moyenne 348 calories (3); ce

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XXIV, p. 316; 1853.
(2) *Philos. Magaz.*, t. XXXII, p. 184; 1866.
(3) 1000 calories = 1 Calorie.

qui ferait pour

$$ClO^6K = 122^{gr},6 : + 4^{Cal},37;$$

valeur sujette aux doutes que comporte une détermination si indirecte.

M. Thomsen enfin (¹) a réduit une solution étendue et titrée d'acide chlorique par l'acide sulfureux, opération facile à exécuter dans un calorimètre; d'autre part, il a décomposé le chlorate de potasse au moyen de la chaleur produite par la combustion de l'hydrogène, procédé qui ne paraît pas susceptible de la même précision que le premier. Il a déduit de ses essais les nombres suivants :

$$Cl + O^5 + HO + \text{Eau} = ClO^5, HO \text{ étendu} : -\ 10,2,$$
$$ClO^6K \text{ solide} = KCl \text{ solide} + O^6 : +\ 9,8.$$

2. Voici les résultats auxquels je suis arrivé, dans des expériences faites il y a déjà quelque temps.

J'ai pris comme point de départ, suivant la méthode que j'adopte constamment, un *sel cristallisé* et *défini*, de préférence à une *liqueur titrée*, dont le dosage est toujours moins exact.

J'ai employé le chlorate de baryte en très-beaux cristaux, qui répondaient à la formule $ClO^6Ba + HO$. L'analyse de ce sel a donné :

	SO^4Ba.	HO.
Trouvé........	72,2	5,7
Calculé........	72,3	5,6

Ce sel, déshydraté, puis chauffé dans un tube, se décompose subitement, avec une incandescence très-marquée et une sorte d'explosion, qui projette au loin une poussière blanche de chlorure de baryum; ces effets sont visibles, même en opérant sur quelques grammes du sel sec. On

(¹) *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 138; 1875.

sait que des phénomènes analogues ont été observés sur le chlorate de potasse; mais le chlorate de baryte les offre à un bien plus haut degré. Ils prouvent que sa décomposition est exothermique.

3. J'ai dissous un poids connu de ce sel, soit $2^{gr},500$, tantôt dans 400 centimètres cubes d'eau, tantôt dans 900 centimètres cubes, et je l'ai réduit par 100 centimètres cubes d'une solution d'acide sulfureux moyennement concentrée. Le chlorate de baryte se trouve ainsi changé complétement en sulfate de baryte et acide chlorhydrique, ainsi que je l'ai vérifié par divers dosages.

La réduction est d'autant plus prompte que la liqueur est moins étendue, toutes choses égales d'ailleurs. Avec 500 centimètres cubes de liquide, et $2^{gr},500$ de sel, à 12°,5, elle a duré six à sept minutes; avec 1000 centimètres cubes et le même poids de sel, quatorze à quinze minutes. A 22 degrés, on a trouvé des durées de réaction peu différentes : ce qui prouve que l'écart précédent ne dépend pas de l'inégal échauffement produit par la réaction (6°,5 dans le premier essai, 3°,2 dans le second). L'acide sulfureux doit être en excès notable; en opérant avec un très-léger excès seulement, la réaction opérée à 23 degrés a duré près de vingt minutes, au lieu de sept.

Toutes ces durées de réaction peuvent être nettement définies, d'après la marche du thermomètre, comparée avec la vitesse de refroidissement d'un liquide analogue, de même poids, et porté à une température identique, mais dans lequel ne s'exerce aucune réaction chimique.

4. J'ai trouvé, pour la réaction,

$$ClO^6Ba \text{ dissous} + 6SO^2 \text{ dissous} \\ = SO^4Ba \text{ précipité} + HCl \text{ étendu} + 5SO^4H \text{ étendu}.$$

les quantités de chaleur que voici :

Températures initiales.	Poids du sel.	Chaleur dégagée pour les poids équivalents.
°		Cal.
23	2,500 $ClO^6Ba + HO$....	213,8
23	2,500.................	215,2
22	1,544 ClO^6Ba (anhydre)..	215,2 (2 essais).
12	2,500 $ClO^6Ba + HO$.....	214,3
12	2,500 id.	212,3
Vers 19°, on aurait en moyenne......		214,3

D'autre part, des essais directs ont donné, pour la chaleur dégagée par la réaction de l'acide sulfurique étendu sur le chlorate de baryte, pris dans le même degré de dilution que pendant les expériences précédentes :

SO^4H étendu + ClO^6Ba dissous, à 19° : ... + 4,6;

d'où l'on tire, pour l'union de l'acide chlorique étendu avec la baryte :

ClO^6H étendu + BaO dissoute ... + 13,8,

et, pour la réduction de l'acide chlorique libre,

ClO^6H étendu + $6SO^2$ dissous
$= 6SO^4H$ étendu + HCl étendu, dégage
+ 214,3 − 4,6 = + 209,7.

5. Ce nombre est un peu plus fort que le dégagement de chaleur observé dans la même réaction par M. Thomsen,

+ 206,3.

L'écart, qui est faible d'ailleurs (1 ½ pour 100), me paraît attribuable principalement au procédé de dosage par liqueurs titrées employé par M. Thomsen, procédé moins exact que la pesée directe d'un sel cristallisé, tel que le chlorate de baryte. Observons que cet écart de $3^{Cal},4$ se retrouve tout entier dans l'évaluation de la chaleur de formation de l'acide chlorique et des chlorates à partir des éléments.

Soient, en effet, les données suivantes :

SO^2 dissous + H^2O^2 + Cl gaz
= SO^3, HO étendu + HCl dissous, dégage : + 36,95. (Thomsen).
H + Cl = HCl étendu : + 39,3. (Idem).
H + O = HO : + 34,5. (Moyenne des auteurs).

On conclut de ces nombres :

SO^2 dissous + O gaz + HO = SO^3, HO étendu : + 32,15,

et, par suite,

Cl + O^5 + HO + Eau = ClO^5, HO étendu : — 12,0.

Ce nombre est subordonné aux chaleurs de formation de l'eau, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique. Si l'on avait admis, avec M. Thomsen,

H + O = HO : + 34,15;

et, par suite,

SO^2 + O + HO + Eau = SO^3, HO étendu + 31,8.

les données de mes essais conduiraient, pour la formation de l'acide chlorique, à la valeur : — 14,1 au lieu de — 12,0.

L'écart entre ces nombres et la valeur — 10,2, adoptée par M. Thomsen, montre entre quelles limites peuvent varier les évaluations fondées sur des méthodes indirectes.

L'ancienne valeur + 27,84, donnée par M. Favre pour la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, conduirait à exprimer la formation de l'acide chlorique par — 37,9 au lieu de — 12,0.

6. J'adopterai la valeur — 12,0 pour représenter la formation de l'acide chlorique étendu, au moyen du chlore et de l'oxygène gazeux,

Cl + O^5 + HO + Eau = ClO^5HO étendu.

Il en résulte que la production de l'acide chlorique hydraté

ou étendu, depuis ses éléments

$$Cl + O^6 + H + Eau = ClO^5, HO \text{ étendu, dégage} \ldots \quad +22,5.$$

La métamorphose de l'acide chlorique étendu en acide chlorhydrique étendu et oxygène gazeux :

$$ClO^5, HO \text{ étendu} = HCl \text{ étendu} + O^6, \text{ dégage} \ldots \quad +16,8.$$

Cette valeur joue un rôle dans les oxydations.

7. Elle est la même pour les chlorates dissous, transformés en chlorures et oxygène libre, parce que la chaleur dégagée dans la réaction des diverses bases sur les acides chlorhydrique et chlorique est sensiblement la même. J'ai trouvé, en effet, vers 19 degrés :

	H Cl étendu.	ClO⁶ H étendu.
+ KO étendue........	+ 13,7	+ 13,7
+ NaO étendue.......	+ 13,7	+ 13,7
+ BaO étendue.......	+ 13,85	+ 13,8

8. En se reportant aux chaleurs de dissolution des chlorures et des chlorates, dont j'ai donné ailleurs les valeurs (*Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. IV, p. 103 et 104), on trouve la chaleur de décomposition des chlorates en chlorures et oxygène (rapportée à la température ordinaire).

$$ClO^6K \text{ solide} = KCl \text{ solide} + O^6 : +11,0,$$

au lieu de + 9,8, donné par M. Thomsen : ces valeurs sont fort voisines. Je trouve encore :

$$ClO^6Na = NaCl + O^6 : +12,3,$$
$$ClO^6Ba = BaCl + O^6 : +12,6.$$

A la température même des réactions, c'est-à-dire vers 500 ou 600 degrés, les quantités de chaleur, pour les sels *solides*, sont à peu près les mêmes, comme on peut l'établir par le calcul.

Par exemple, la chaleur spécifique du chlorate de potasse, pour le poids équivalent ClO^6K, est égale à 23,8 pour $KCl + O^6$; la somme des chaleurs spécifiques s'élève à 23,3. Le terme $U - V$, qui exprime la variation de la chaleur de combinaison, est donc égal à

$$+ 0^{cal},5\,(T - t);$$

soit pour un intervalle de zéro à 500° : $+0^{Cal},25$: accroissement insignifiant par rapport à $+11,0$.

Il résulte de ces nombres qu'une *combustion effectuée au moyen du chlorate de potasse solide* dégage plus de chaleur que la même combustion opérée par le moyen de l'oxygène libre : soit $+1^{Cal},83$ pour chaque équivalent d'oxygène ($O = 8$) consommé.

9. *La formation des chlorates depuis les éléments,*

$$Cl + O^6 + K = ClO^6K \text{ solide, dégage : } + 94^{Cal},6,$$
$$Cl + O^6 + Na = ClO^6Na \qquad + 85^{Cal},4.$$

Ces quantités ne varient guère avec la température; du moins tant que les métaux sont solides. En effet, la chaleur spécifique du système des éléments,

$$Cl + O^6 + K, \text{ est } 21,3;$$

celle du composé ClO^6K est 23,8.

On a donc : $U - V = -2^{cal},5\,(T - t)$; ou, ce qui est la même chose, $-0^{Cal},0025\,(T - t)$, en adoptant la même unité que pour la formation des chlorates. Un intervalle de 100 degrés ne produit donc qu'un accroissement de $+0^{Cal},25$ dans la chaleur dégagée.

10. *Diverses réactions*. — La réaction du chlore gazeux sur la potasse étendue peut être envisagée comme formant soit de l'hypochlorite, soit du chlorate, soit de l'oxygène libre.

1° Avec l'hypochlorite

$$6Cl + 6KO \text{ étendue} = 3(ClO, KO) \text{ étendu} + 3KCl \text{ étendu},$$

la réaction dégage, d'après mes expériences (ce Recueil, 5e série, t. V, p. 335, 337, 338),

$$+25,4 \times 3 = +76,2.$$

Avec la soude, on a : + 75,9;
Avec le baryte : + 75,1.
2° Cette réaction peut aussi former du chlorate :

$$6\,Cl + 6\,KO \text{ étendue} = ClO^5, KO \text{ dissous} + 5\,KCl \text{ étendu},$$

ce qui dégage, avec la potasse : + 94,2;
Avec la soude, + 94,2;
Avec le baryte, + 95,0;
3° Enfin la même réaction peut développer du chlorure et de l'oxygène libre :

$$6\,Cl + 6\,KO \text{ étendue} = 6\,KCl \text{ dissous} + O^6,$$

ce qui dégage, avec la potasse : + 111,0.
Avec la soude, + 110,0;
Avec le baryte, + 111,8.
Il résulte de ces nombres que la formation de l'hypochlorite répond au moindre dégagement de chaleur; puis vient le chlorate, et enfin l'oxygène libre qui dégage le plus de chaleur.

Quand l'hypochlorite se change en chlorate

$$3\,(ClO, KO) \text{ dissous} = ClO^5, KO \text{ dissous} + 2\,KCl;$$

il y a donc dégagement de chaleur : soit + 18,0 pour les sels de potasse,
+ 18,3 pour les sels de soude,
+ 19,9 pour les sels de baryte.
La seconde métamorphose, celle du chlorate dissous en chlorure, dégage + 16,8 pour les trois sels, d'après ce qui a été dit plus haut.

On voit que la stabilité relative va croissant de l'hypo-

chlorite au chlorate, puis à l'oxygène libre : ce qui est conforme à ce que nous savons en Chimie.

11. M. Thomsen, qui a comparé également les trois réactions, en leur attribuant les valeurs thermiques peu différentes qui résulteraient de ses propres expériences, a cru pouvoir en conclure ce théorème général de Thermochimie, que :

Entre plusieurs réactions possibles, celle-là a lieu à la plus basse température qui dégage le moins de chaleur.

Cet énoncé, quelque frappant qu'il semble à première vue, n'est cependant pas exact, parce qu'il ne tient pas compte des absorptions de chaleur produites dans les décompositions que détermine une élévation de température. Aussi les applications que l'on pourrait en faire sont-elles le plus souvent en contradiction formelle avec l'expérience. Pour me borner à un seul exemple, qui est décisif, la réaction de l'iode sur la potasse est parallèle à celle du chlore sur le même alcali. Elle peut donner naissance également : soit à de l'iodate de potasse et à de l'iodure simultanément,

$$6I + 6(KO, HO) = IO^5, KO + 5KI,$$

soit à de l'iodure de potassium et à de l'oxygène,

$$6I + 6(KO, HO) = 6KI + O^6.$$

Or la transformation de l'iodate de potasse dissous en iodure de potassium dissous et oxygène *absorberait* : —42,5 en admettant les nombres de M. Thomsen ; ou — 43,3 d'après mes propres essais, faits par une méthode toute différente ; tandis que la transformation semblable du chlorate de potasse dissous en chlorure de potassium dissous et oxygène libre *dégage* au contraire + 16,8, d'après les chiffres cités plus haut.

Il en résulte que, dans les deux réactions citées de l'iode

sur la potasse, *la réaction qui se produit à la plus basse température est celle qui dégage le plus de chaleur.*

La formation de l'hypoiodite, au contraire, précède celle de l'iodate et dégage une quantité de chaleur moins considérable, comme je l'ai vérifié : la relation entre les trois réactions parallèles n'est donc pas la même pour l'iode que pour le chlore.

Je n'insiste pas davantage, ayant l'intention de revenir prochainement sur cette étude.

12. *Degrés successifs d'oxydation.*— Examinons maintenant les chaleurs de formation des divers acides du chlore.

D'après mes expériences :

$$\mathrm{Cl} + \mathrm{O} + \mathrm{Eau} = \mathrm{ClO}\ \text{étendu absorbe :}\ -\ 2{,}9,$$
$$\mathrm{Cl} + \mathrm{O}^5 + \mathrm{Eau} = \mathrm{ClO}^5\ \text{étendu}\ \quad »\quad -\ 12{,}0.$$

Il y a donc une *absorption de chaleur croissante, à mesure que la proportion d'oxygène unie à un même poids de chlore s'accroît dans le composé.*

Cette absorption croissante existerait aussi, suivant toute vraisemblance, pour les composés gazeux.

En effet,

$$\mathrm{Cl} + \mathrm{O} = \mathrm{ClO}\ \text{gaz, absorbe}\ \ldots\quad -\ 7{,}6.$$

d'après M. Thomsen ; ou —6,2, en tenant compte de mes propres mesures. Cette quantité demeure moindre que — 12,0, et cependant la dernière valeur est fort atténuée par les compensations dues à la chaleur dégagée par la liquéfaction de ClO^5 supposé gazeux et par sa combinaison avec l'eau.

La même relation, c'est-à-dire une absorption de chaleur croissante d'un composé à l'autre, subsiste si l'on prend l'oxygène comme unité, en faisant varier le chlore. Pour un poids donné d'oxygène, tel que $\mathrm{O}^5 = 40^{\mathrm{gr}}$ uni à $\mathrm{Cl} = 35^{\mathrm{gr}},5$ dans l'acide chlorique dissous, il y a une absorption de — 12,0 ;

Le même poids d'oxygène étant uni à $Cl^5 = 177,5$, dans l'acide hypochloreux dissous, donne lieu à une absorption de $-2,9 \times 5 = -14,5$; c'est-à-dire plus considérable.

Cet accroissement dans la chaleur absorbée ne paraît pas s'étendre jusqu'à l'acide perchlorique (*voir* plus loin).

De telles relations sont d'autant plus remarquables dans les acides du chlore que la formation des combinaisons successives d'un même élément avec l'oxygène dégage en général de la chaleur, comme le montre l'histoire des combinaisons oxygénées du soufre, du sélénium, du phosphore, de l'arsenic, etc.

Cependant on retrouve des anomalies analogues dans l'étude des combinaisons de l'iode et de l'azote avec l'oxygène. En effet, si l'on compare les acides hypoiodeux, iodique et periodique,

$I + O +$ eau $= IO$ dissous absorbe, d'après mes essais, une quantité de chaleur notablement supérieure, en valeur absolue à.............................. $-5,2$

$I + O^5 +$ Eau $= IO^5$ dissous dégage..... $+21,5$ (Thomsen.)

ou..... $+22,2$ (Berthelot.)

$I + O^7 +$ Eau $= IO^7$ dissous dégage..... $+13,5$ (Thomsen.)

On voit ici que la chaleur dégagée présente un maximum qui ne répond pas au degré d'oxydation le plus élevé. Les combinaisons de l'azote et de l'oxygène offrent un minimum analogue, d'après mes mesures, minimum d'autant plus net que toutes les réactions s'appliquent ici à des gaz tant composants que composés. On a, en effet :

$Az + O = AzO$............... $-9,0$

$Az + O^2 = AzO^2$.............. $-43,3$

$Az + O^3 = AzO^3$.............. $-32,8$

$Az + O^4 = AzO^4$.............. $-24,3$

$Az + O^5 = AzO^5$.............. $-22,3$

Je rappelle à dessein ces nombres, afin de montrer com-

bien il est difficile de généraliser les relations entre les quantités de chaleur dégagées ou absorbées et les proportions multiples des combinaisons successives de deux éléments.

Si le minimum de la chaleur dégagée, ou le maximum de la chaleur absorbée, répondait dans tous les cas au premier terme formé par l'union successive de deux éléments, la chaleur dégagée croissant ensuite régulièrement avec la proportion de l'élément variable, il serait permis de supposer que l'un des éléments, celui que l'on envisage comme constant, a éprouvé une modification isomérique spéciale, précédant la combinaison, et à partir de laquelle les quantités de chaleur devraient être comptées. Mais il paraît difficile d'admettre cette hypothèse dans les séries oxydées de l'azote, de l'iode et même du chlore, séries où le minimum thermique ne correspond ni au premier ni au dernier degré d'oxydation.

13. J'aurais désiré pousser la comparaison plus loin, et l'étendre aux acides chloreux et perchlorique. A cet effet, j'ai cherché d'abord à préparer un sel défini, le chlorite de baryte, qui serait un corps cristallisé, d'après Millon. En suivant exactement les indications de cet auteur, j'ai bien obtenu un sel cristallisé, offrant l'apparence d'écailles, comme il l'annonce, et qui donnait à l'analyse des nombres correspondant sensiblement à la formule ClO^4Ba. Mais un examen approfondi m'a fait reconnaître que ce sel n'était guère autre chose qu'un mélange de chlorure et de perchlorate de baryte à équivalents égaux (avec quelques centièmes de chlorite)

$$BaCl + ClO^8Ba.$$

Ce composé offre la même composition centésimale que le chlorite : sa formation dans la réaction de l'acide chloreux sur les alcalis paraît devoir répondre à la décoloration des liqueurs, qui se produit, comme on sait, au bout de quelque temps.

Quant à l'acide perchlorique, c'est un corps d'une extrême stabilité, au moins dans ses dissolutions étendues. Je n'ai pas plus réussi que mes prédécesseurs à le réduire, dans l'état de dissolution étendue, par les agents même les plus puissants. Il résiste à la réduction par voie humide, au moins autant que l'acide sulfurique lui-même. Cette circonstance porte à croire qu'il doit être formé avec dégagement de chaleur depuis le chlore et l'oxygène, à la façon de l'acide periodique, et contrairement aux acides hypochloreux et chlorique.

14. *Dissolution des perchlorates.* — J'indiquerai seulement ici les chaleurs de dissolution du perchlorate de potasse :

ClO^8K dissous, à 23 degrés, dans 100 fois son poids d'eau, absorbe — $12^{Cal},13$,

quantité supérieure en valeur absolue à la chaleur de dissolution du chlorate de potasse (—9,95), à celle du permanganate de potasse (—10,2), à celle du picrate de potasse (—10,0), en un mot à celle de n'importe quel autre sel anhydre étudié jusqu'à ce jour. J'ai donné ailleurs (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 103) la chaleur de dissolution des perchlorates de soude et de baryte.

RECHERCHES THERMIQUES SUR L'ACIDE HYDROSULFUREUX;

PAR M. BERTHELOT.

1. La découverte de l'acide hydrosulfureux par M. Schützenberger est venue combler une lacune importante dans la liste déjà si riche des composés oxygénés du soufre; elle nous a fait connaître le premier et le plus simple de

ces composés, celui auquel il conviendrait, dans une nomenclature rigoureuse, de réserver le nom d'*acide hyposulfureux* [1] :

SO, HO..........	Acide hydrosulfureux.
SO^2.............	Acide sulfureux.
SO^3, HO..........	Acide sulfurique.

2. J'ai fait quelques recherches sur la formation thermique de cet acide. A cette fin, j'ai mesuré la chaleur dégagée lorsqu'on fait absorber l'oxygène par une solution d'hydrosulfite de soude et de zinc, préparée suivant le procédé classique de M. Schützenberger.

3. J'opérais sur 650 centimètres cubes environ d'une liqueur capable d'absorber 6 fois son volume d'oxygène; elle était contenue dans une fiole servant de calorimètre, suivant le dispositif de mes expériences sur le chlore et les hypochlorites (*voir* ce Recueil, 5e série, t. V, p. 322).

On y dirigeait l'oxygène pur, dont le poids absorbé était déterminé par des pesées successives, jusqu'à absorption d'un poids égal à la moitié environ de la quantité nécessaire pour saturer la liqueur.

La chaleur dégagée au moment même de l'absorption ne surpassait pas la moitié ou le tiers de la chaleur totale. Le surplus se développait pendant les dix ou douze minutes consécutives, comme s'il se produisait deux combinaisons successives.

Je crois utile de reproduire la figure de l'appareil.

Voici comment on procède :

1° On remplit la fiole calorimétrique F avec de l'azote pur, par déplacement;

2° On a préparé à l'avance (la veille) 2 ou 3 litres d'une solution d'hydrosulfite de soude et de zinc un peu éten-

---

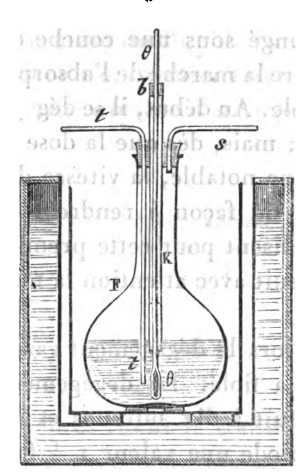
(1) Cette convention fait déjà règle en Angleterre.

due; cette solution étant capable d'absorber 6 fois son poids d'oxygène, et sa densité voisine de 1,04.

3° On fait pénétrer 650 centimètres cubes environ de cette liqueur dans la fiole, en les refoulant par le tube *tt*, à l'aide d'une pression exercée dans le flacon qui renferme l'hydrosulfite par du gaz azote, contenu dans un gazomètre spécial.

4° Ensuite on détache les tubes qui relient le flacon d'hy-

Fig. 1.



drosulfite avec le tube *t*; on essuie ce dernier intérieurement; on place de petits obturateurs aux extrémités extérieures de *t* et de *s*. On introduit le thermomètre θ par un large tube K adapté au bouchon de la fiole. Le thermomètre lui-même est soutenu par un petit bouchon *b* qui permet de le suspendre au sein du liquide. Le tube K doit pénétrer seulement un peu au-dessous du niveau du liquide; mais ne pas envelopper la boule du thermomètre, afin que celui-ci puisse se mettre aisément en équilibre de température avec la masse du liquide.

5° On pèse tout le système sur une balance sensible

à un demi-milligramme, le système étant équilibré au moyen d'une tare de verre, de même forme et de même surface que la fiole F.

6° Cela fait, on place la fiole dans la double enceinte protectrice qui sert à mes expériences.

7° On suit la marche du thermomètre θ pendant dix minutes.

8° On fait arriver dans la fiole, par le tube adducteur *t*, un courant régulier d'oxygène sec, puisé dans un gazomètre. Le tube abducteur *s* lui-même est muni d'un prolongement plongé sous une couche d'eau, de façon à permettre de suivre la marche de l'absorption. On agite incessamment la fiole. Au début, il se dégage quelques bulles de gaz au dehors; mais, dès que la dose de l'oxygène dans la fiole est devenue notable, la vitesse du courant gazeux peut être réglée, de façon à rendre l'absorption totale. Trois minutes suffisent pour cette première période, pendant laquelle on suit avec attention la marche du thermomètre.

9° On arrête alors le dégagement gazeux, tout en continuant d'agiter la fiole. Le dégagement de chaleur se poursuit durant huit à dix minutes et il atteint pendant cette seconde période une valeur $1\frac{1}{2}$ fois à 2 fois aussi grande que pendant la période initiale d'absorption proprement dite: ces circonstanées semblent indiquer la formation de deux composés successifs. Quoi qu'il en soit, le maximum est atteint après huit à dix minutes; il dure une à deux minutes; puis la température baisse, et le refroidissement prend bientôt une marche régulière.

9° On pèse alors la fiole : son accroissement de poids indique l'oxygène absorbé.

10° Comme contrôle calorimétrique, on a pris soin de reproduire presque aussitôt la même température avec un même volume d'eau pure, dans le même appareil, au sein d'une fiole semblable, et l'on a suivi également pendant

dix minutes la marche du refroidissement, qui s'est trouvée identique à la précédente.

Ce résultat prouve que la réaction était réellement terminée dans l'expérience précédente : contrôle qui ne doit jamais être négligé dans les réactions qui ne sont pas instantanées.

On peut alors reprendre l'opération une seconde fois, c'est-à-dire répéter l'absorption de l'oxygène sur la même fiole, et le même liquide; reproduire ensuite la même opération une troisième fois et ainsi de suite, jusqu'au voisinage de la saturation du liquide par l'oxygène.

4. J'ai trouvé dans trois essais consécutifs, faits sur la même liqueur (liqueur capable d'absorber $4^{gr},400$ d'oxygène) :

	Oxygène absorbé.	Chaleur dégagée, rapportée à 8^{gr} d'oxygène.
	gr	c
Première portion......	0,753	+ 34,00
Deuxième portion.....	0,769	+ 34,01
Troisième portion.....	0,859	+ 33,82
	2,381	+ 33,94

5. Ces chiffres représentent la transformation des hydrosulfites de soude et de zinc dissous et mélangés, en sulfites correspondants. Pour passer de là à l'acide hydrosulfureux, il faudrait savoir la différence entre les chaleurs de neutralisation des deux acides hydrosulfureux et sulfureux par la soude et par l'oxyde de zinc. Ces quantités sont inconnues; mais la différence dont il s'agit peut être regardée comme comprise entre zéro et 3 Calories, d'après les analogies. La chaleur de transformation de l'acide hydrosulfureux dissous en acide sulfureux étendu,

$$\text{SO, HO dissous} + \text{O gaz} = \text{SO}^2 \text{ dissous},$$

est égale dès lors à $+ 34 - \alpha$, α étant compris entre zéro et 3.

Cette quantité de chaleur est à peu près la même que la chaleur dégagée par la transformation analogue de l'acide sulfureux en acide sulfurique étendu

$$SO^2 \text{ dissous} + O \text{ gaz} = SO^3, HO \text{ étendu} : +32,15\ (^1).$$

Il y a donc ici proportionnalité approchée entre les quantités de chaleur dégagées et les proportions d'oxygène fixé, comme on l'a observé, depuis Dulong, dans plus d'une circonstance et sans prétendre généraliser absolument cette relation. (*Voir* ce volume, p. 386 et 387).

6. *Formation par les éléments.* — La proportionnalité ne s'étend pas jusqu'au premier terme de l'oxydation du soufre. En effet, on trouve

$$S + O + \text{eau} = SO, HO \text{ étendu, dégage} : +8,7 - \alpha,$$

c'est-à-dire le quart de la quantité précédente.

Ce chiffre est calculé en admettant que

$$S + O^2 = SO^2 \text{ gaz dégage} + 38,8,$$

valeur moyenne tirée des observations de Dulong, Hess, Andrews, Favre et Silbermann. Toutefois cette dernière valeur exige une nouvelle détermination, les observations précitées étant fort divergentes (²). Mais les valeurs

---

(¹) En admettant les données suivantes :

SO^2 diss. + Cl gaz = SO^3, HO diss. + HCl étendu..		+ 36,95	(Thomsen),
H + Cl gaz = HCl étendu	»	+ 39,3	(id.)
H + O = HO liquide	»	+ 34,5	(div. aut.)

(²)

	Cal
Dulong a donné........................	41,6
Hess.................................	41,1
Favre et Silbermann..................	35,6
Andrews..............................	36,9

La formation d'une trace d'acide sulfurique anhydre n'explique pas ces divergences. En effet

$$SO^2 + O = SO^3 \text{ anhydre, dégage} + 17,2.$$

Il faudrait dès lors que 35 centièmes d'acide sulfureux eussent été

extrêmes ne pourraient élever la chaleur dégagée par la formation de l'acide hydrosulfureux au delà de + 10,5 — α; ni l'abaisser au-dessous de + 5,5 — α; ce qui laisse subsister notre remarque.

En négligeant α pour simplifier, on aurait en définitive :

$S + O + \text{eau} = SO, HO$ étendu...	+ 8,7	34
$S + O^2 + \text{eau} = SO^2$ dissous......	+ 42,6	
$S + O^3 + \text{eau} = SO^3, HO$ étendu...	+ 74,7	32

La formation du premier terme dans la série, ici comme dans la plupart des cas où deux éléments s'unissent en proportions multiples (azote et oxygène, carbone et oxygène; carbone et hydrogène, etc.), répond donc à un travail tout particulier. (*Voir* sur ce point les remarques faites à la page 388 du présent volume).

7. *Diverses réactions.* — On a encore :

$S + H + O^2 + \text{eau}$	$= SO, HO$ étendu...	+ 43,2
$S + HO^2$	$= SO, HO$ étendu...	+ 19,5
$SO^2 + H + \text{eau}$	$= SO, HO$ étendu...	+ 0,6
HS dissous $+ O^2$	$= SO, HO$ étendu...	+ 38,6

Le dédoublement de l'acide hydrosulfureux en acide sulfurique et hydrogène sulfuré dissous dégagerait :

$$2\,(SO, HO)\ \text{étendu} = SO^3, HO\ \text{étendu} + HS\ \text{dissous} : + 27,4.$$

La formation rapide du sulfure de zinc, qui s'observe fréquemment dans les solutions d'hydrosulfite, paraît due à cette dernière réaction.

Le changement de l'acide hydrosulfureux en acide hyposulfureux ordinaire, phénomène qui résulte d'une simple déshydratation,

$$2\,(SO, HO)\ \text{étendu} = S^2O^2, HO\ \text{étendu, dégage} + 20,6$$

---

changés en acide sulfurique anhydre pour expliquer un écart de 6 Calories; tandis que Hess déclare expressément ne pas en avoir observé, et Dulong seulement des traces.



(en admettant pour le dernier corps les données de M. Thomsen).

Ce chiffre explique la stabilité plus grande des hyposulfites ordinaires. En effet, comme je l'ai montré ailleurs :

Les systèmes sont d'autant plus stables, toutes choses égales d'ailleurs, qu'ils ont perdu une portion plus considérable de leur énergie.

SUR LE RADIOMÈTRE

(DEUXIÈME ARTICLE);

PAR M. BERTIN.

Depuis la publication de mon premier article sur le radiomètre [1], bien des observations nouvelles ont été faites sur cet appareil. Il me paraît utile d'en présenter le tableau complet : il me suffira, pour cela, de décrire les effets que j'ai pu constater moi-même sur la collection de radiomètres que possède le cabinet de Physique de l'École Normale.

Les nos 1 et 2 sont des radiomètres ordinaires dont les palettes sont en *mica cuit*, c'est-à-dire en mica préalablement chauffé à une température qui le rend opaque et blanc, tandis que le *mica naturel* est transparent comme du verre. Ces palettes sont noircies d'un côté; la lumière ou la chaleur les fait tourner du noir au blanc à travers chaque palette, comme si le noir était repoussé. Le no 1 est beaucoup plus sensible que l'autre, et l'on ne doit jamais oublier que tous les appareils de ce genre ont une sensibilité propre.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII, p. 278 et 431.

Le n° 3 a ses palettes toutes blanches, il reste immobile au soleil, mais il tourne très-vite quand on concentre la lumière avec une lentille sur les palettes d'un seul côté : la palette éclairée est alors repoussée.

Le n° 4 a ses palettes toutes noires ; son moulinet est une turbine à huit ailettes inclinées de 45 degrés sur l'axe. Il tourne à droite ou à gauche, suivant qu'on l'éclaire par-dessus ou par-dessous. C'est toujours le côté éclairé qui est repoussé.

Il n'est pas douteux que les effets du radiomètre sont dus à l'inégal échauffement des deux faces des palettes, et c'est pour cela qu'on les noircit d'un côté; mais il n'est pas nécessaire qu'elles soient en mica. Le n° 5 a ses palettes en aluminium noirci d'un côté; dans le n° 6, elles sont en aluminium et en mica noirci ; tous deux tournent comme les radiomètres ordinaires, seulement ils sont moins sensibles à la lumière, et, de plus, ils ont des propriétés spéciales que nous étudierons tout à l'heure.

Le blanc et le noir sont un moyen d'obtenir un inégal échauffement des deux faces des palettes, mais ce n'est ni le seul ni le meilleur. Si les palettes étaient formées de deux lames juxtaposées, l'une de métal et l'autre de mica naturel, le métal s'échaufferait plus que le mica, il jouerait le rôle de la surface noire, il serait repoussé. C'est, en effet, ce qui arrive avec le n° 7, dont les palettes sont en aluminium et mica naturel, et avec le n° 8, dont les palettes sont en clinquant et mica également naturel. Ce dernier est de beaucoup le plus sensible de tous les radiomètres que j'ai vus.

Mais, si les deux lames qui constituent la palette étaient métalliques, qu'arriverait-il? La lame la plus chaude devrait toujours être repoussée; mais quelle serait la lame qui s'échaufferait le plus? Il est difficile de le dire. Le n° 9 a ses palettes en aluminium et argent, et c'est l'aluminium qui est repoussé ; il semble aussi que ce métal doit avoir le

pouvoir absorbant le plus grand, car il est moins brillant que l'argent et sa surface porte de fines rayures, tandis que l'argent jouit d'un beau poli. Ce radiomètre est d'ailleurs moins sensible que les autres.

Enfin, pour épuiser notre Catalogue, citons encore le n° 10, que j'appellerai le *radiomètre électrique*. Il est formé par un tube de Geissler dont l'étincelle vient frapper latéralement les ailettes d'un radiomètre dont la boule est un peu excentrique. Le vide est fait à 4 millimètres seulement, sur l'acide carbonique; l'étincelle forme comme un vent électrique qui soufflerait sur les ailettes et les ferait tourner dans le sens de sa direction : or, contrairement à toute prévision, elles tournent comme si le vent venait du pôle négatif. On peut rapprocher ce fait de l'expérience de Holtz sur les tubes à entonnoir ([1]) : on y voit aussi l'étincelle entrer plus facilement dans les entonnoirs par la pointe que par la base, tandis qu'un courant d'air passerait plus facilement en sens contraire.

Tels sont les phénomènes que l'on observe quand on se contente de regarder une série de radiomètres exposés soit au soleil, soit à la lumière d'une lampe. En modifiant les conditions, on peut en observer d'autres non moins curieux.

Plusieurs radiomètres ne sont pas impressionnables à la chaleur obscure comme à la lumière. M. Crookes a annoncé que les ailettes en aluminium noircies d'un côté étaient plus sensibles à la chaleur obscure qu'à la lumière, et qu'elles tournaient en sens contraires dans les deux cas ([2]). M. Alvergniat n'a reconnu cette propriété que dans les ailettes en aluminium et mica naturel et non dans le cas

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 482.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 27 décembre 1876, p. 1289.

où le mica est noirci (1). Il m'a été facile de contrôler ces assertions, puisque j'ai précisément ces deux types de radiomètres. J'ai donc rangé par ordre tous mes radiomètres dans l'obscurité et j'ai commencé par reconnaître pour chacun d'eux le sens positif de la rotation, c'est-à-dire le sens dans lequel il tourne à la lumière. Puis ensuite, après les avoir laissés revenir au repos, je leur ai présenté une plaque de fonte chauffée, mais obscure, et j'ai encore noté le sens des rotations observées. Deux seulement avaient changé de sens, ce sont les nos 7 et 8, et l'on en peut conclure que les ailettes formées d'un métal (clinquant ou aluminium) et de mica naturel sont impressionnées en sens contraire par la chaleur lumineuse et par la chaleur obscure. Par contre, tous les radiomètres dont les ailettes ont une face noire n'ont pas changé de sens, en y comprenant le n° 5, qui est du système signalé par M. Crookes, et l'on en peut conclure que toutes les ailettes qui ont une face noire sont impressionnées dans le même sens dans tous les cas. Seulement il y a, dans l'observation de M. Crookes, quelque chose de vrai : les ailettes en aluminium noircies d'un côté sont plus sensibles à la chaleur obscure qu'à la lumière; cela est surtout vrai pour le radiomètre n° 6, dont la face noircie est en mica. On observe les mêmes effets en chauffant simplement les radiomètres entre les deux mains.

A quoi peut tenir cette différence entre la chaleur obscure et la chaleur lumineuse? Et d'abord est-elle bien réelle, et ne serions-nous pas ici victime d'une erreur de langage? Pour éclaircir ce point, j'ai soumis les radiomètres 7 et 8 à la radiation d'une lampe Drummond et j'ai d'abord constaté le sens de leur rotation; puis, en interposant sur le trajet du faisceau lumineux une cuve de sul-

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 24 juillet 1876, p. 273.

fure de carbone iodé, pour arrêter tous les rayons lumineux et ne laisser passer que la chaleur obscure, j'ai reconnu que les radiomètres tournaient moins vite, mais toujours dans le même sens. Ainsi la chaleur lumineuse et la chaleur obscure agissent absolument dans le même sens. D'où vient alors la contradiction entre cette expérience et les précédentes? Elle vient, suivant moi, uniquement de ce que, quand on présente au radiomètre une plaque chauffée à une petite distance, ou bien quand on le prend entre les mains, on échauffe le vase, et alors la loi générale se réduit simplement à ceci : les radiomètres métal et mica naturel tournent en sens contraire sous l'action d'une source éloignée et par l'échauffement de leur enveloppe. Les deux effets se produisant en même temps, on n'observe jamais qu'une résultante, et cette résultante peut changer de signe : ainsi, ces radiomètres métal et mica, soumis à l'action d'une source lumineuse éloignée, prennent d'abord une rotation positive (le métal repoussé); puis, si l'on approche la source assez pour échauffer le vase, la rotation devient négative, parce que l'action de l'enveloppe finit par l'emporter sur celle de la source (cette expérience m'a été indiquée par M. Alvergniat).

Le mouvement d'un radiomètre doit être d'autant plus rapide que sa température est plus basse. C'est ce qui a été démontré par plusieurs expériences, et notamment par celles que M. Righi a faites avec un radiomètre plongé dans l'eau ([1]). Les palettes étant noircies d'un côté, l'eau chaude les faisait tourner dans le sens positif, le noir repoussé; l'eau refroidie les faisait tourner en sens contraire. Elles restaient immobiles quand le radiomètre avait pris la température du milieu ambiant et alors, sous l'action

---

([1]) *Scienza applicata*, vol. I, Parte II, fasc. 8. Bologna, 1876.

d'une source lumineuse, le moulinet se mettait à tourner dans le sens ordinaire, mais d'autant plus vite qu'il était plus froid, ainsi que l'indique le tableau suivant :

Température du radiomètre	9°	23°	65°
Durée d'un tour du moulinet...	1ˢ,7	2ˢ,3	3ˢ,2.

La réaction des radiomètres dont le globe est refroidi se comprend aisément : il est naturel que la rotation change de sens quand la radiation change de signe. Plongés dans la glace, ils doivent prendre une rotation inverse de celle que produirait l'échauffement de la boule; elle doit donc être négative pour les radiomètres à face noire, et positive (c'est-à-dire dans le même sens qu'à la lumière) pour les radiomètres métal et mica naturel, tels que nos nᵒˢ 7 et 8, qui sont semblables à ceux qu'avait signalés M. Alvergniat [1]. Quant au radiomètre n° 9, à palettes purement métalliques, qui est de sa nature très-paresseux, il ne donne que des résultats douteux, dans ce cas-ci comme dans tous les autres.

M. Righi a encore remarqué que si, au lieu de placer le radiomètre dans l'eau chaude ou froide, on en verse seulement un filet sur la boule, le point mouillé paraît exercer sur les palettes une force directrice, répulsive s'il est chaud et attractive s'il est froid. Cette observation rappelle celle qu'avait déjà faite M. Jamin [2].

Il n'est pas toujours nécessaire que le radiomètre soit placé dans un milieu artificiellement refroidi pour que sa rotation change de sens : il suffit souvent de supprimer ou d'éloigner la source. Les radiomètres en métal noirci d'un côté, avec ou sans mica, présentent surtout ce phénomène

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 24 juillet 1876, p. 273.
(2) *Ibid.*

de *réaction ;* il se produit toujours avec les nos 5 et 6. Avec les nos 7 et 8, dont les palettes sont en métal et mica transparent, la réaction n'a lieu que lorsque la boule a été échauffée, soit par une plaque chaude placée à distance, soit par le contact des mains.

Quand on expose au soleil les deux radiomètres à palettes en aluminium noirci d'un côté, le n° 5 (aluminium seulement) ne montre la réaction que quand on supprime la lumière; mais le n° 6 (aluminium et mica noir) est tellement sensible que la réaction s'y produit spontanément soit quand un léger nuage passe devant le soleil, soit même sans aucune cause apparente. Son premier mouvement est toujours positif, mais il est impossible de dire dans quel sens il tournera au bout de quelques minutes, sa rotation changeant à chaque instant. Aucun autre radiomètre ne m'a présenté de semblables anomalies.

Je pourrais étendre beaucoup la liste des phénomènes que présente le radiomètre; j'ai décrit seulement les principaux ; ils suffisent pour montrer combien la théorie complète de l'ingénieux appareil de M. Crookes sera difficile à faire. Au moins a-t-on fini par reconnaître quelle était la véritable cause de ses mouvements; on sait maintenant qu'il faut les attribuer à la présence des gaz qui existent toujours dans le vide même le plus parfait. Il me reste à rapporter les expériences qui ont établi ce point important.

Citons en premier lieu M. Kundt, qui s'est servi du mouvement radiométrique pour mettre en évidence le frottement dans les gaz raréfiés ([1]). Un vase cylindrique renferme un radiomètre ordinaire dont les quatre palettes supportent un disque de mica naturel qu'elles entraînent avec elles ; au-dessus de ce disque s'en trouve un second semblable et parallèle, pouvant tourner autour d'un axe

---

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CLVIII, p. 660 (juillet 1876).

indépendant du premier. Dès qu'on expose le radiomètre à la lumière, le moulinet se met à tourner et le mouvement du disque qu'il porte produit une rotation de même sens dans le disque supérieur. Comme le vide y est fait au même point que dans les radiomètres ordinaires, il en faut conclure que ceux-ci renferment encore assez d'air pour transmettre la rotation d'un corps à un autre par le frottement du gaz. Ils ne sont donc pas aussi vides qu'on le croyait d'abord.

M. Finkener [1] s'est proposé de chercher comment la sensibilité d'un radiomètre variait avec le degré de vide. Son radiomètre était à palettes en mica cuit blanc et noir; il communiquait avec une machine pneumatique à mercure qui permettait d'y faire le vide sur un gaz quelconque, tel que l'air, l'hydrogène et l'acide carbonique. La source était un bec papillon. En la plaçant à 1 décimètre de l'axe du moulinet, les observations ont commencé lorsque le vide était seulement de $3^{mm},66$ de mercure pour l'air et l'acide carbonique et de 9 millimètres pour l'hydrogène. La vitesse augmentait avec le degré de vide, de telle sorte que, quand la pression du gaz était réduite à $0^{mm},025$ de mercure, le moulinet faisait 170 tours par minute dans l'air et 132 dans l'acide carbonique.

En plaçant la flamme plus loin, on constatait dans tous les cas un maximum de vitesse pour une pression déterminée; lorsque, par exemple, la flamme était à 8 décimètres dans le cas de l'hydrogène et à 1 mètre dans les deux autres cas, on a obtenu les résultats suivants :

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CLVIII, p. 572-595 (juillet 1876).

Pression.	Nombre de tours par minute. Hydrogène.	Air.	Acide carbonique.
mm 0,300	0,8	»	»
0,090	5	»	»
0,025	7,5	2	»
Un nouveau coup de pompe....	6	2,5	1,1
»	3,5	1,5	1,5
»	2,5	1,1	1,5
»	2,5	0,75	1,2
»	2,5	0,85	1,2

Il y a donc dans l'hydrogène, pour une flamme à 8 décimètres, un maximum de vitesse qui correspond à la pression de $0^{mm},025$. Avec une flamme placée à 1 mètre, on a trouvé, pour la pression qui donnait le maximum de vitesse, un nombre un peu plus petit pour l'air et encore plus petit pour l'acide carbonique. Mais dans ce vide, où le mouvement du moulinet est si lent quand la source est éloignée, il devient très-rapide dès qu'on la rapproche.

Notons, en passant, que, quand on éteignait la flamme placée d'abord à une petite distance, la réaction du moulinet était très-vive dans l'air et l'acide carbonique, tandis qu'elle était à peu près nulle dans l'hydrogène.

L'existence d'un maximum de sensibilité dans les radiomètres nous induit à penser que cette sensibilité diminuerait de plus en plus à mesure que le vide deviendrait plus parfait, et que dans un vide absolu le moulinet ne tournerait plus. C'est ce que M. Finkener a cherché à établir par les expériences suivantes :

Il a soudé à la boule de son radiomètre deux tubes verticaux qui se recourbaient horizontalement. Le tube supérieur communiquait avec la pompe par une partie capillaire et portait une ampoule remplie de chaux vive pour dessécher le gaz. Le tube inférieur portait, dans une partie

recourbée en U, des rognures de cuivre pur, et il était soudé par son extrémité à un petit ballon contenant du permanganate de potasse. Quand le vide était fait dans l'appareil, on chauffait le permanganate pour dégager de l'oxygène; on faisait ensuite le vide autant que possible et l'on fondait à la lampe le tube capillaire qui réunissait l'appareil à la pompe. Le radiomètre ne contenait plus alors que des traces d'oxygène. On chauffait ensuite les rognures de cuivre à 220 degrés; l'oxygène restant était absorbé peu à peu et le vide devenait de plus en plus parfait. Le radiomètre, soumis à l'action de la flamme, se mettait à tourner et l'on comptait le nombre de tours qu'il faisait par minute après un certain temps mesuré à partir du moment où le cuivre avait été chauffé. On a obtenu ainsi les résultats suivants :

Temps écoulé depuis l'échauffement du cuivre.	Nombre de tours par minute.	Distance de la flamme en décimètres.
0[m]	3	4
10	9	»
15	25	»
17	25	»
20	22	»
30	15	»
50	8	»
55	8	»
65	0	»
70	11	3
80	0	»
90	0	2,5
90	25	2
100	25	»

On voit bien que, dans cette expérience, le radiomètre

est devenu insensible sous l'action d'une lumière relativement faible, mais on voit aussi qu'il a toujours repris son mouvement dès que l'action de la source a augmenté. Le radiomètre, parfaitement insensible, n'a donc pas été vu cette fois-là.

Suivant M. Crookes ([1]), on ne le verra jamais, pas plus qu'on ne verra un vide isolant pour une étincelle électrique d'une intensité suffisante. Il a reconnu seulement qu'il y avait une pression correspondant au maximum de sensibilité, et qui serait : pour l'air, de $0^{mm},0394$ de mercure; pour l'oxygène, de $0^{mm},0228$; pour l'hydrogène, de $0^{mm},0532$, et pour l'acide carbonique, un peu moindre que pour l'air. Le vide ordinaire des radiomètres à air est de $0^{mm},19$; il l'a poussé jusqu'à $0^{mm},0076$, et il a constaté que la vitesse du moulinet n'est plus alors que le dixième de la vitesse maximum.

En chauffant la boule du radiomètre à 300 degrés, M. Crookes annonce qu'il a pu pousser le vide jusqu'à 1 ou 2 millionièmes d'atmosphère; à l'aide d'un robinet particulier, il pouvait laisser rentrer le gaz par degrés insensibles, de manière à bien saisir l'instant du maximum, et alors, en opérant avec de l'hydrogène et des ailettes en mica cuit, il a pu obtenir des radiomètres d'une sensibilité extrême, qui se meuvent sous l'influence seule de la lumière de la Lune, résultat qui n'avait jamais été obtenu avant lui ([2]).

M. Crookes n'a donc pas obtenu non plus le radiomètre absolument insensible à la lumière, il ne croit même pas la chose possible. Cependant M. Alvergniat déclare qu'il y est parvenu en faisant le vide dans la boule pendant qu'elle

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 11 décembre 1876, p. 1175.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 18 décembre 1876, p. 1232.

était chauffée à 440 degrés dans la vapeur de soufre ([1]). Seulement le moulinet était formé de deux métaux (argent et aluminium), et nous savons que ceux-là sont toujours paresseux; et puis, malheureusement, l'appareil a été détruit presque aussitôt qu'achevé. La construction de ces radiomètres est difficile quand leurs ailettes sont en mica, à cause de la haute température à laquelle il les faut porter. Néanmoins M. Alvergniat ([2]) est parvenu à construire un radiomètre dont les ailettes étaient en aluminium et mica naturel, et qui était insensible à la lumière de vingt bougies; mais il tournait au soleil, et la chaleur seule de la main le faisait tourner en sens contraire. Ce n'est donc pas encore là la solution du problème cherché.

En ce moment donc personne ne peut montrer un radiomètre dans lequel le vide serait assez parfait pour que le moulinet restât immobile sous l'action d'une lumière quelconque. Mais il n'est pas nécessaire de le voir pour croire à son existence: la diminution de la sensibilité du radiomètre avec la pression à partir d'une certaine limite suffit pour établir que le moulinet ne tournerait plus s'il n'y avait plus de gaz. Nous apprendrons à connaître bientôt, d'ailleurs, une méthode indirecte et certaine pour démontrer que les mouvements du radiomètre sont dus à des forces intérieures. Maintenant tout le monde, et M. Crookes lui-même, s'est rangé à cette opinion ([3]). Ainsi se trouvent anéantis les derniers efforts faits pour démontrer l'action mécanique de la lumière, efforts qui, commencés d'abord par Mairan au siècle dernier, et précisément avec le radio-

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 24 juillet 1876, p. 273.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 31 juillet 1876, p. 323.

([3]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 11 septembre 1876, p. 572.

mètre [1], se sont continués presque sans interruption jusqu'à nos jours.

La théorie du radiomètre ne peut donc plus être que celle du mouvement des gaz intérieurs ; elle a été exposée par M. Stoney et par M. Finkener dans les Mémoires que nous avons déjà cités. Mais, pour la comprendre, il faut commencer par étudier la théorie cinétique des gaz; elle a été exposée par M. Maxwell dans le *Philosophical Magazine* (janvier et juillet 1860).

J'ai déjà remarqué dans mon premier article que, d'après cette théorie, les gros radiomètres devaient être moins sensibles que les petits. C'est ce qui a été établi par les expériences de M. Krüss [2], et surtout par celles de M. Crookes [3]. Ayant superposé deux radiomètres communiquant entre eux, l'un grand, l'autre petit, de telle sorte que les ailettes étaient à $\frac{1}{2}$ pouce des parois dans le premier et à $\frac{1}{4}$ de pouce dans le second, M. Crookes a constaté que, dans le petit vase, le moulinet tournait une fois plus vite que dans le grand.

Il me reste à exposer la méthode indirecte par laquelle on démontre que les mouvements du radiomètre sont dus nécessairement à l'action de forces purement intérieures. C'est ce qui fera l'objet d'une étude que j'ai entreprise en collaboration avec M. Garbe, agrégé-préparateur à l'École Normale, et dont les résultats principaux ont été communiqués à l'Académie dans sa séance du 3 janvier 1877.

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences* pour 1708, p. 21, et pour 1747, p. 423 à 435. — *Annales de Poggendorff*, t. CLVIII, p. 483-487.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CLIX, p. 332-335.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 18 décembre 1876, p. 1232.

NOTE SUR LA COMPOSITION ET LES FORMES CRISTALLINES DE DEUX NOUVEAUX FERRICYANURES ET D'UN SULFOCYANO-PLATINATE DE POTASSIUM;

PAR M. G. WYROUBOFF.

I. — *Ferricyanure de plomb et de potassium* [1]

$(Cy^6 Fe^2)^2 Pb^2 K^2, 3 H^2 O.$

Le sel qu'on obtient en refroidissant le mélange des solutions chaudes de ferricyanure de potassium et d'un sel de plomb (notamment le nitrate) a été décrit pour la première fois par Gmelin [2], qui l'a considéré comme un sel anhydre de la composition $(Cy^6 Fe)^2 Pb^3$. La détermination cristallographique de ce composé a été faite par Rammelsberg [3], qui lui a reconnu la forme d'un prisme rhomboïdal droit. Plus récemment MM. Gintl et Zepharovich [4] ont repris l'étude de ce ferricyanure, l'un au point de vue de l'analyse, l'autre au point de vue de la détermination géométrique, et ils ont infirmé les résultats annoncés par Gmelin et Rammelsberg. Le sel doit être exprimé par la formule $(Cy^6 Fe)^2 Pb^3, 16 H^2 O$, et il appartient au système clinorhombique.

C'est en voulant préparer ce sel en grand, pour obtenir par double décomposition du ferricyanure d'ammoniaque parfaitement exempt de potassium, que j'ai rencontré le composé dont j'ai donné ci-dessus la formule. Pour le pré-

---

(1) La formule de ce composé a été mal transcrite par l'auteur de l'article *Ferricyanure* du *Dictionnaire de Chimie*, t. I, p. 1103, auquel j'avais communiqué une Note succincte.

(2) *Handb. der org. Chemie*, t. I, p. 396; 1848.

(3) *Handb. der cristallogr. Chemie*, p. 224; 1855.

(4) *Sitzungsberitche der Wien. Ak.*, t. LIX, p. 805, 1868.

parer, il suffit de dissoudre à chaud du nitrate de plomb et du ferricyanure de potassium à parties égales et de refroidir la liqueur. En général, il y a un excès de plomb et il se forme des cristaux plus ou moins réguliers de $(Cy^6 Fe)^2 Pb^3$. On sépare ces cristaux des eaux mères et l'on cristallise par évaporation ; s'il se dépose encore des cristaux en aiguilles, on les sépare une seconde fois. Il arrive ainsi un moment où il faut évaporer beaucoup pour que la solution continue à cristalliser ; cela tient à ce que le sel $(Cy^6 Fe)^2 Pb^2 K^2$, $3H^2O$ est beaucoup plus soluble que le sel $(Cy^6 Fe)^2 Pb^3$, $16H^2O$. Dans ces conditions, lorsque de nouveaux cristaux se forment, ils ont une tout autre forme ; ce ne sont plus des aiguilles ou des prismes aciculaires, ce sont de larges tables hexagonales qui atteignent rapidement 1 centimètre de côté.

L'analyse de ces cristaux, qui se distinguent à première vue des cristaux de la première cristallisation, a été faite soit en précipitant leur solution par du carbonate d'ammoniaque, en calcinant le résidu des eaux de lavage et en y séparant le fer de la potasse, soit en les traitant par de l'acide sulfurique à chaud et en séparant par les méthodes connues le plomb, le fer et la potasse. La moyenne de deux essais très-concordants m'a donné :

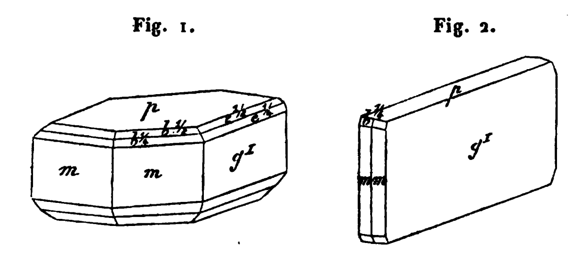
	Calculé.	Trouvé.
Cy	30,4	
Fe	11,0	11,0
Pb	40,5	40,0
K	7,6	7,4
H^2O	10,5	10,8
	100,0	

Ces cristaux sont d'un rouge grenat extrêmement foncé ; ils ne sont transparents qu'en lames très-minces. Ils sont très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool qui les précipite de leur dissolution aqueuse ; ils s'altèrent à l'air en

devenant mats et en se recouvrant à la longue d'une poudre verte. Chauffés à 110 degrés, ils perdent toute leur eau; au delà de cette température, ils se décomposent en partie en dégageant du cyanogène. Leur solution exposée à l'air se décompose assez rapidement, l'acide carbonique de l'air précipitant le plomb.

La détermination de la forme cristalline présente certaines difficultés, à cause de l'état des surfaces dont quelques-unes sont toujours légèrement arrondies et ne permettent pas des mesures très-précises. Le type général est nettement hexagonal, comme le montre la *fig.* 1; l'angle *mm* est très-voisin de 120 degrés et toutes les facettes qui tronquent les arêtes de l'hexagone sont également in-

Fig. 1. Fig. 2.



clinées sur la base. Quelquefois cependant les cristaux ont la forme de la *fig.* 2, c'est-à-dire celle d'un prisme rhomboïdal droit. De plus, une plaque très-mince taillée parallèlement à *p* et examinée au microscope polarisant montre la barre caractéristique des substances biaxiales; cette barre est parallèle à la grande diagonale de prisme, par conséquent parallèle à h^1. C'est là, on le voit, une forme limite qui offre de grandes analogies avec la forme du nitrate de potasse. Dans le cas présent, ce qui tranche la question, c'est la face g^5, qui semble rare, car je ne l'ai rencontrée qu'une fois, et que je n'ai pu déterminer qu'approximativement, l'état de la surface ne permettant aucune mesure de quelque précision. Cette facette classe évidem-

ment le sel dans le type du prisme rhomboïdal droit. Mes meilleures mesures me donnent l'angle de 120°10′ pour mg^1, donc l'angle de 119°40′ pour mm sur h^1. Cet angle et celui de $b^{\frac{1}{2}}p$, que j'ai pu avoir avec une certaine précision, m'ont servi pour le calcul.

$$a : b : c = 1,7205 : 1 : 0,9309\ (^1).$$

Formes observées : $m, p, b^{\frac{1}{2}}, b^{\frac{1}{4}}, e^{\frac{1}{2}}, e^{\frac{1}{4}}, g^1, g^5$.

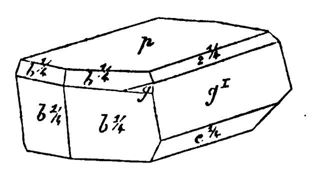
Angles.	Calculés.	Mesurés.
mm (sur h^1)....	119°.40′	
* mg^1..........	»	120°.10′
* $b^{\frac{1}{2}}p$.........	»	132.53
$b^{\frac{1}{4}}p$...........	114.54	114.50
$b^{\frac{1}{2}}m$..........	137. 7	137.38
$b^{\frac{1}{4}}m$..........	155. 6	155.20
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ (ax. horiz.)	94.14	»
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ (sur a.)...	136.42	»
$b^{\frac{1}{4}}b^{\frac{1}{4}}$ (ax. horiz.)	130.12	130.20
$b^{\frac{1}{4}}b^{\frac{1}{4}}$ (sur a.)...	125.46	126.15
$e^{\frac{1}{2}}p$..........	132.45	»
$e^{\frac{1}{4}}p$..........	114.48	114.40
g^1g^5..........	131. 5	132.48 approx.
$b^{\frac{1}{4}}g^5$..........	152.56	151.45 »

La base est toujours légèrement courbe, la face g^1, sur-

(1) Je désigne par a la plus grande diagonale de la base, par b la plus petite diagonale, par c l'axe vertical. Dans les cristaux clinorhombiques, a désigne l'axe horizontal, b l'axe incliné, c l'axe vertical, α l'angle que forment les axes b et c.

tout dans les cristaux de la forme de la *fig.* 3, est striée. Les cristaux de la forme *fig.* 1 sont très-souvent maclés; les individus se pénètrent quelquefois profondément de

Fig. 3.



manière à ne laisser que deux angles rentrants; la face d'assemblage est g^1. L'octaèdre $b^{\frac{1}{2}}$ est plus rare que $b^{\frac{1}{4}}$. Les cristaux ne présentent pas de clivage.

II. — *Ferricyanure de cadmium ammoniacal*

$(Cy^6 Fe)^2 Cd^3\ 3\,(NH^4)^2 O.$

Dans mon troisième Mémoire sur les ferrocyanures (1), j'ai annoncé qu'en dissolvant le ferricyanure de cadmium dans de l'ammoniaque concentré et en laissant évaporer lentement la solution, il se déposait des cristaux rouges, représentés par la formule $(Cy^6 Fe)^2 Cd^3\ 2\,(NH^4)^2 O$. Je promettais en même temps de revenir sur la composition et la forme de ces cristaux.

Leur formation est en effet curieuse. Lorsqu'on laisse évaporer la dissolution du ferricyanure de cadmium dans l'ammoniaque, il se dépose tout d'abord un grand nombre de paillettes microscopiques de couleur jaune, qui sont très-lourdes, car elles tombent immédiatement au fond du cristallisoir. Ce n'est qu'au bout de quelques jours que paraissent les cristaux rouges, très-légers, car, malgré leurs dimensions relativement considérables, ils nagent à la sur-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII, p. 450.

face de la liqueur. Entre ces deux sels il y a une relation intime qu'il est facile d'apercevoir : les paillettes jaunes redissoutes dans de l'ammoniaque continuent à donner une certaine quantité de cristaux rouges. Outre ces deux composés, il s'en forme en petite quantité un troisième, qui est blanc, pulvérulent et qui, au microscope, ne donne aucune trace de cristallisation.

Voici comment s'explique la formation de ces divers composés :

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque sur du ferricyanure de cadmium, 2 molécules d'ammoniaque se combinent à 1 molécule de ferricyanure : c'est le sel

$$(Cy^6 Fe)^2 Cd^3\ 2\,(NH^4)^2 O$$

en paillettes jaunes qui se dépose. Si l'on n'emploie pas une trop grande quantité d'ammoniaque, ce sel est le seul qui se forme. Au bout de quelque temps, et en versant un excès d'ammoniaque, une troisième molécule se fixe et l'on obtient les cristaux rouges $(Cy^6 Fe)^2 Cd^3\ 3\,(NH^4)^2 O$. Ce second composé passe facilement au premier : les cristaux rouges exposés pendant quelques jours à l'air perdent de l'ammoniaque, se transforment en une poudre jaune qui, vue au microscope, montre de petites tables rhomboïdales plus ou moins régulières. La décomposition est rapide en élevant la température ; à 110 degrés, le sel dégage une forte odeur ammoniacale, perd 6,5 pour 100 de son poids et se transforme en sel $(Cy^6 Fe)^2 Cd^3\ 2\,(NH^4)^2 O$. Mais la décomposition peut être poussée plus loin. Lorsqu'on traite à chaud par l'eau pure ou l'eau ammoniacale la poudre jaune qu'on a obtenue en chauffant à 110 degrés les cristaux rouges, on recueille sur le filtre une poudre blanche qui, séchée dans le vide, a la composition

$$(Cy^6 Fe)^2 Cd^3 (NH^4)^2,\ (NH^4)^2 O :$$

c'est, comme on voit, un ferrocyanure de cadmium et d'am-

monium avec 1 molécule d'ammoniaque jouant le rôle de l'eau. Ce composé se forme également lorsqu'on traite le ferricyanure de cadmium $(Cy^6 Fe)^2 Cd^3$ dissous dans de l'eau ammoniacale par du sulfure d'ammonium :

$$(Cy^6 Fe)^2 Cd^3 + (NH^4)^2 S = (Cy^6 Fe)^2 Cd^3 (NH^4)^2 + S.$$

La même réaction s'observe lorsqu'on sèche à l'air les paillettes jaunes; très-rapidement, en quelques heures, elles se transforment en ferrocyanure de cadmium et d'ammonium blanc.

L'analyse de ces divers composés est très-difficile; les paillettes jaunes ne peuvent même pas être analysées directement, tant elles se décomposent vite. Pour le dosage de l'ammoniaque, je traitais le sel rouge par de la potasse; dans mes premiers essais, je n'avais pas remarqué que les cristaux ne se décomposaient que fort difficilement lorsqu'ils n'étaient pas très-finement pulvérisés; c'est pour cela que, dans les dosages que j'ai cités dans mon Mémoire, la quantité d'ammoniaque est trop faible. Une nouvelle série d'analyses m'a donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Cy	34,06	
Fe	12,23	12,6
Cd	36,68	36,8
NH^4	17,03	17,7
	100,00	

Les cristaux perdent, comme je l'ai dit, 6,5 pour 100 d'ammoniaque : la théorie exige 5,7 pour 100. Dans le ferrocyanure, j'en ai trouvé 11,2 pour 100 : la théorie exige 11,7. Ces diverses réactions, dont la dernière est curieuse par la facilité avec laquelle l'ammoniaque passe à l'état de radical métallique dans le cyanure double, s'expliquent ainsi :

1° Cristaux rouges $(Cy^6 Fe)^2 Cd^3 3(NH^4)^2O$ chauffés

donnent

$$(Cy^6Fe)^2Cd^3\,2(NH^4)^2O + (NH^4)^2O.$$

2° Ce dernier sel, identique aux paillettes jaunes, traité à chaud par l'eau, donne

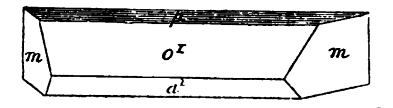
$$(Cy^6Fe)^2Cd^3\,2(NH^4)^2O = (Cy^6Fe)^2Cd^3(NH^4)^2, (NH^4)^2O + O.$$

Les cristaux rouges qui atteignent parfois plusieurs millimètres de longueur sont en général peu nets; leurs faces (surtout la face p) sont striées. Ils appartiennent à un prisme rhomboïdal oblique de 63°26′ :

$$a:b:c = 0,6160:1:1,2425;\quad \alpha = 85°22'$$

Formes observées : $m, p, a^1, o^1, x = \left(b^1, b^{\frac{1}{2}}\, h^1\right) = a_2$. Les cristaux sont toujours allongés suivant l'axe a.

Fig. 4.

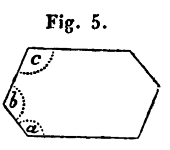


Angles.	Calculés.	Mesurés.
	° ′	° ′
* mm (sur g^1)...	»	116.36
* mp..........	»	92.20
* a^1p..........	»	126
o^1p...........	131.16	131.43
o^1a^1...........	102.44	102.23
o^1m...........	114.49	114.30
a^1m...........	113.31	»
xp............	104.4	»
xx (sur a^1).....	104.22	»
xm...........	138.47	139.40 approx.

Les paillettes jaunes, examinées au microscope, ont la forme de tables rhomboïdales, l'angle obtus du rhombe étant de 111° 30′. L'angle aigu est quelquefois tronqué par

une face; les tables ont alors l'aspect représenté sur la *fig.* 5, les angles *a*, *b* et *c* étant respectivement égaux à 133°, 115°30′ et 111°30′.

Fig. 5.



III. — *Sulfocyanoplatinate de potassium*

$(CyS)^6 PtK^2 2H^2O$.

Il y a de cela six ou sept ans, au moment où je m'occupais des combinaisons doubles du cyanogène, un jeune chimiste de Venezuela, M. Marcano, qui travaillait alors à Paris, m'annonça qu'il avait obtenu de petits cristaux très-nets en laissant refroidir une solution contenant du sulfocyanate de potassium et du tétrachlorure de platine, et me pria de les examiner. Je communiquai à M. Marcano les résultats de mon analyse et de mes déterminations cristallographiques; il ne publia pas ce travail pour des causes que j'ignore, et je le perdis complétement de vue ([1]).

A cette époque, je ne connaissais pas le travail très-étendu de M. Buckton sur les sulfocyanates de platine ([2]), et je crus avoir affaire à une combinaison absolument nouvelle. En réalité, ce sel paraît avoir été préparé par le chimiste anglais et mesuré par Keferstein ([3]), qui l'a trouvé cubique et présentant les formes a^1, b^1. Seulement ni la formule, ni les déterminations cristallographiques ne correspondent au composé que je vais décrire.

Il suffit, pour le préparer, de mélanger à chaud une

([1]) Une Note, d'ailleurs inexactement résumée, a paru dans le compte rendu des séances de la Société Chimique de Paris (*Bulletin de la Société Chimique*, t. XII, p. 82).

([2]) *J. ch. Soc. London*, t. VII, p. 22; 1854.

([3]) *Pogg. Ann.*, t. XCIX, p. 275; 1856.

solution pas très-concentrée (à 10 pour 100 environ) de sulfocyanate de potassium avec une petite quantité d'une solution de tétrachlorure de platine. Il se dépose, par le refroidissement, un grand nombre de petits cristaux très-brillants, même alors qu'on n'a opéré que sur quelques grammes du mélange. C'est bien ainsi qu'opérait M. Buckton ; pourtant l'aspect de mes cristaux ne correspond pas à la description du sulfocyanoplatinate de potassium $(CyS)^6PtK^2$, qu'il obtenait dans ces conditions, d'après l'équation

$$6\,CySK + PtCl^4 = (CyS)^6PtK^2 + 4\,KCl.$$

Mes cristaux sont d'un cramoisi assez clair, au lieu d'être d'un cramoisi foncé ; leur solution est d'une couleur claire et non d'un rouge « extrêmement foncé » ; mais ce qui les distingue surtout, c'est qu'ils s'altèrent à l'air avec une très-grande facilité, même lorsqu'ils sont enfermés dans un tube de verre ; ils perdent de l'eau, deviennent opaques et prennent une couleur rouge brique, au lieu d'être inaltérables comme les cristaux anhydres de Buckton. J'ai dosé directement le soufre en le transformant en acide sulfurique, soit par la fusion avec un mélange de nitrate et de carbonate de potasse, soit par l'oxydation au permanganate de potasse ; le platine et le potassium s'obtenaient en calcinant légèrement le composé, le traitant à chaud par un peu d'acide sulfurique concentré, évaporant à siccité, calcinant et reprenant par l'eau ; enfin l'eau était déterminée en chauffant le sel à 110 degrés.

Voici la moyenne de deux essais :

	Calculé.	Trouvé.
Cy.........	23,63	»
S..........	29,09	29,0
Pt.........	30,00	29,7
K..........	11,82	10,9
H^2O.......	5,45	5,2
	100,00	

J'ignore dans quelles conditions M. Buckton a eu ses cristaux anhydres; ce qui est certain, c'est qu'en variant les proportions de sulfocyanate et de platine, et cristallisant par refroidissement ou par évaporation lente à la température de 10 à 18 degrés, j'ai toujours obtenu des cristaux à 2 molécules d'eau ayant la forme ci-dessous.

Cette forme est nettement clinorhombique. La forme primitive est un prisme de 114°25'.

$$a : b : c = 1,566 : 1 : 1,534; \quad \alpha = 80°46'.$$

Les *fig.* 6, 7 et 8 montrent les combinaisons habituelles. La face e^1 est toujours striée, l'octaèdre $b^{\frac{1}{4}}$ est rare.

Clivage net suivant m, moins net suivant p. Les cristaux de la *fig.* 6 s'obtiennent lorsqu'on cristallise par refroidissement; les cristaux des *fig.* 7 et 8 s'obtiennent lorsqu'on cristallise par évaporation.

Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

Angles.	Calculés.	Mesurés.
* mm (sur h^1)....	»	114°25'
* mp..........	»	97.45
* $b^{\frac{1}{2}}p$..........	»	112.5
$b^{\frac{1}{2}}m$..........	150.10	150.10
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ (sur a^1)....	119.8	119
$b^{\frac{1}{4}}p$............	98.50	98.47
$b^{\frac{1}{4}}m$..........	164.25	164. 9

Angles.	Calculés.	Mesurés.
$b^{\frac{1}{4}}b^{\frac{1}{4}}$ (sur a).....	113°.16′	° ′ »
$e^{\frac{1}{2}}e^{\frac{1}{2}}$ (sur p).....	52.48	52.52
$e^{\frac{1}{2}}p$............	116.24	116.26
$e^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$...........	123.2	123.20

La fragilité très-grande de ces cristaux et leur opacité ne m'ont pas permis d'en déterminer les caractères optiques.

DU ROLE DU PEROXYDE DE MANGANÈSE DANS LES PILES ÉLECTRIQUES,

NOUVELLE PILE AU PEROXYDE DE MANGANÈSE;

PAR M. LECLANCHÉ.

En 1843, M. Wheatstone fit voir qu'en recouvrant le métal positif d'une pile avec une couche de peroxyde de plomb ou de peroxyde de manganèse, on augmentait beaucoup la force électromotrice, surtout avec le premier (1).

A la même époque, M. de la Rive, dans ses remarquables recherches intitulées : *De l'action chimique d'un seul couple voltaïque et des moyens d'augmenter sa puissance* (2), signale les tentatives qu'il a faites pour employer les peroxydes métalliques comme agents dépolarisateurs. Ses essais ont porté sur le peroxyde de plomb; ce dernier lui a paru avoir une supériorité très-marquée. Quant au peroxyde de manganèse, il ne lui a donné que des résultats à peu près nuls. Cela tient, d'une part, à ce qu'il employait

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 281.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 43.

le peroxyde en poudre fine, condition qui paralyse son action et, d'autre part, à ce qu'il se servait comme liquide excitateur, soit d'acide sulfurique étendu, soit d'une dissolution de chlorure de sodium, tous deux impropres à produire une réaction efficace. Je ferai remarquer que le peroxyde de manganèse, employé dans la construction des piles, en présence soit de l'acide sulfurique, soit de l'acide chlorhydrique, n'agit pas directement comme agent dépolarisateur : il n'est qu'un intermédiaire destiné à produire la réaction chimique qui donne naissance au véritable agent dépolarisateur, oxygène ou chlore, action chimique complétement indépendante de la fermeture du courant, se faisant dans un espace de temps relativement court et pouvant s'accomplir en totalité, quoique le travail électrique ait été très-faible ou même nul.

On savait depuis longtemps que le peroxyde de manganèse pur est, à l'état sec, bon conducteur de l'électricité ; il était donc probable que ce corps très-oxygéné pourrait constituer le pôle électropositif de piles pouvant se dépolariser sans l'intermédiaire d'un autre corps. Effectivement, et c'est ce que prouveront les expériences qui vont suivre.

On peut construire une pile dont le pôle positif est formé d'une simple lame de peroxyde de manganèse (pyrolusite) sciée dans un morceau de minerai naturel et dont le pôle négatif est une lame de zinc, le tout plongé dans une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque ; cette pile fonctionne parfaitement ; sa résistance n'est pas aussi considérable qu'on pourrait le croire ; elle est d'environ 4 kilomètres de fil télégraphique de 4 millimètres ; sa force électromotrice est de 1,4, la pile Daniell étant prise pour unité. Le travail dont cette lame de pyrolusite est capable est encore assez considérable. Je suis ainsi arrivé à réduire une dizaine de grammes de cuivre dans un voltamètre à sulfate de cuivre, avant que la force électromotrice ait diminué de moitié. Si, au contraire, on remplace la lame de

pyrolusite par une lame de graphite, on obtient une pile beaucoup plus énergique au début, mais qui, au bout d'un très-faible travail électrochimique, se trouve complétement polarisée : cette pile ne donne plus aucun courant après une réduction d'environ 1 gramme de cuivre au voltamètre. Cette polarisation est due à ce que, dans la pile au charbon, l'hydrogène résultant du courant ne rencontre, au pôle positif, qu'un corps poreux et inerte qui ne peut que le condenser, tandis que, dans la pile construite avec une lame de pyrolusite, l'hydrogène à l'état naissant se trouve en contact avec un corps essentiellement oxygéné et qui, par conséquent, peut le brûler au fur et à mesure de sa production, en lui fournissant de l'oxygène et en se réduisant d'autant, si bien que, dans une pile construite comme ci-dessus, on trouve, après quelques heures de fermeture du courant, que la lame positive s'est couverte d'un dépôt ocreux de sesquioxyde de manganèse.

Je n'ai pas besoin d'ajouter que j'ai obtenu ainsi une pile absolument théorique, c'est-à-dire ne fonctionnant pas lorsque le courant est ouvert et dont l'usure du zinc est proportionnelle à la fermeture du courant.

En pratique, on ne construit pas ces piles ainsi. Dès 1866, j'ai remplacé la plaque de pyrolusite par un mélange de peroxyde de manganèse et de charbon de cornue au milieu duquel on implantait une lame de graphite comme collecteur d'électricité; on obtenait ainsi un pôle positif qui, en présence d'une lame de zinc et dans une dissolution de sel ammoniac, constituait une pile aujourd'hui universellement répandue et dont la dépolarisation a toujours fait face à tous les usages télégraphiques des Compagnies de chemin de fer en France. La dissolution de sel ammoniac a été choisie comme liquide excitateur, parce qu'elle produisait une dépolarisation beaucoup plus énergique, que j'attribue à la différence de combustibilité entre le produit AzH^4 (ammonium) et l'hydrogène libre

que l'on aurait obtenu si le liquide excitateur avait été rendu conducteur par un sel alcalin ordinaire.

Chose fort curieuse, théoriquement le choix du sel ammoniacal devrait être indifférent, puisque, quelle que soit la nature du corps combiné au radical ammonium, on obtiendra toujours le produit AzH^4 au pôle positif. Il suffirait donc de choisir un sel tel, que les produits de chloruration ou d'oxydation du zinc soient parfaitement solubles dans le sel en excès.

Les sulfates et les nitrates d'ammoniaque sembleraient tout d'abord réunir les conditions théoriques voulues : en effet, les sulfates de zinc sont des sels essentiellement solubles; malheureusement, il n'en est pas ainsi des sels doubles qui se forment en présence de l'excès du liquide excitateur. Les sulfates doubles de zinc et d'ammoniaque sont si peu solubles qu'au bout de quelques heures de travail de la pile le pôle zinc se trouve entièrement recouvert d'un dépôt cristallin dont la résistance atteint bientôt plusieurs dizaines de kilomètres.

Le nitrate d'ammoniaque possède à peu près les mêmes inconvénients, quoiqu'à un degré moindre : j'attribue ces effets à la formation de sels et de sous-sels doubles insolubles dans la liqueur ambiante, tandis que, toutes les fois qu'on se sert de chlorhydrate d'ammoniaque, on n'évite pas la formation de ces sels et sous-sels, mais ils sont entièrement solubles dans le sel ammoniac en excès; cela est si vrai que l'oxyde de zinc même y est également soluble.

Ai-je besoin de faire remarquer que, toutes les fois qu'on emploie les sels alcalins à base de soude ou de potasse en présence du peroxyde de manganèse, on se trouve dans de détestables conditions pour la production régulière de l'électricité, comme je l'ai signalé dès l'année 1867, dans la brochure que j'ai publiée sur mes piles.

En effet, la dépolarisation est non-seulement beaucoup moindre, mais les oxydes, sels et sous-sels formés sont bien

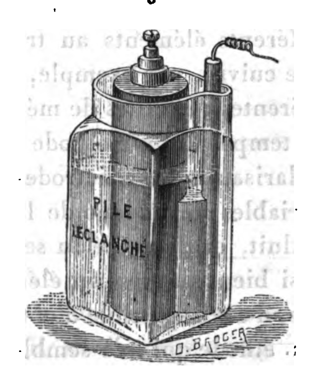
autrement insolubles dans ces dissolutions que dans le nitrate et le sulfate d'ammoniaque.

Cela explique l'infériorité manifeste des nombreuses imitations qu'on a faites de ma pile en en modifiant plus ou moins la forme, mais en employant presque toujours les sels à base de soude ou de potasse ci-dessus désignés.

Mes anciennes piles exigeaient l'emploi d'un vase poreux, d'une large lame de graphite et d'une nature particulière de pyrolusite cristallisée qu'il était souvent très-difficile de se procurer. Enfin j'ai remarqué que la faculté dépolarisatrice de ces éléments était toujours fonction du tassement du mélange (peroxyde de manganèse et charbon) autour de la lame de graphite. Effectivement, le tassement par simple pilonnage à la main ne donne jamais, au maximum, que quelques kilogrammes de pression par centimètre carré; on obtenait ainsi une conductibilité électrique variable et une masse dont la consistance était trop peu considérable pour que l'on pût éviter l'emploi des vases ou diaphragmes poreux. En soumettant, au contraire, le mélange des deux poudres à des pressions considérables, telles que celles qu'on obtient avec la presse hydraulique, j'ai constaté que cette augmentation de pression rendait la masse dépolarisatrice beaucoup plus conductrice et capable, par cela même, de fournir une plus grande somme d'électricité dans l'unité de temps. De plus, au mélange dépolarisant, j'ajoute une matière capable d'en souder ensemble les parties constituantes; j'obtiens ainsi un pôle dépolarisateur de la forme que je désire, formant une masse solide, homogène, pouvant résister à tous les chocs et formant un corps d'une conductibilité vraiment métallique. Le mélange qui m'a donné les meilleurs résultats est formé de 40 pour 100 de peroxyde de manganèse, 55 pour 100 de charbon de cornue et 5 pour 100 de résine gomme laque. Le mélange étant bien intime, je l'introduis dans un moule spécial en acier, pouvant supporter une pression de 300 at-

mosphères, que l'on chauffe à 100 degrés et que l'on soumet alors à la presse hydraulique. Je n'ai pas besoin d'ajouter que l'électricité de cette masse solide pourra être recueillie simplement par un petit téton en charbon emprisonné dans le corps de l'aggloméré. Quelque compliquée que puisse paraître cette fabrication, elle n'en est pas moins pratique, puisque j'ai construit ainsi plus de trente mille éléments qui sont actuellement en service dans nos différentes Compagnies de chemins de fer, où l'on en est généralement très-satisfait. L'adjonction de 3 ou 4 pour 100 de bisulfate de soude dans l'intérieur de l'aggloméré contribue à diminuer sa résistance dans une notable proportion. Cette résistance devient alors si faible qu'un seul élément peut faire rougir un petit fil de platine. La force électromotrice est d'environ 1,5, la pile Daniell étant prise pour unité. La *fig.* 1 représente le nouvel élément.

Fig. 1.



On y voit au centre le cylindre de poudre agglomérée et à côté un petit cylindre de zinc qui est séparé du premier par une règle en bois. Les deux pôles sont liés ensemble et se placent du même coup dans le vase en verre, qui reçoit ensuite une quantité convenable de poudre de sel ammoniac (de 100 à 200 grammes suivant la dimension de

l'élément). Sur cette poudre on verse de l'eau jusqu'aux deux tiers de la hauteur du vase. On réunit ensuite la tige qui termine le pôle zinc à la vis qui est fixée dans l'agloméré de l'élément suivant.

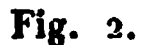
M. du Moncel a démontré dernièrement que différents minéraux, autres que la pyrolusite, possédaient également un grand pouvoir conducteur; il est donc plus que probable que les minéraux oxydés, tels que certains fers oligistes, pourraient également, étant mélangés à des charbons bons conducteurs et soumis à la presse hydraulique, donner de bons pôles dépolarisateurs.

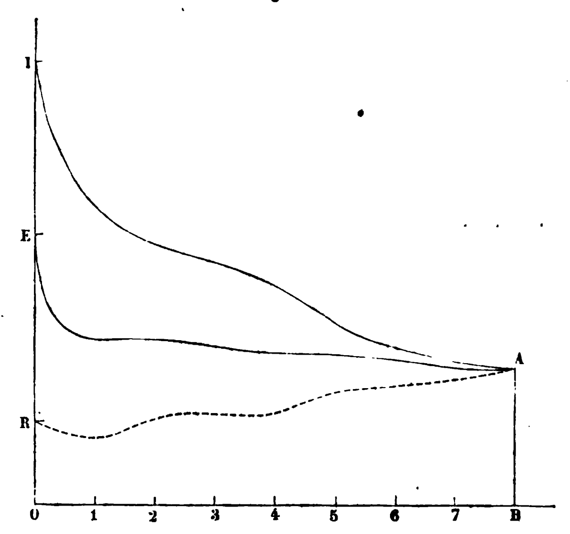
Dans cette série de recherches, j'ai été journellement dans la nécessité d'avoir à mesurer la faculté dépolarisante d'éléments de piles de compositions diverses. Ces expériences ne pouvaient nécessairement pas être simultanées; souvent elles devaient avoir lieu à plusieurs mois d'intervalle et pourtant elles devaient être comparables. La méthode qui se présente d'abord à l'esprit est de faire travailler ces différents éléments au travers d'un voltamètre à sulfate de cuivre, par exemple, de mesurer et de comparer les différentes quantités de métal réduit proportionnellement au temps. Cette méthode n'est pas sans inconvénient; la polarisation des électrodes est sujette à des perturbations variables dépendant de la nature moléculaire du métal réduit, de l'acidité du sel, de la température, etc., etc.; si bien qu'avec un élément d'une composition identique, il est impossible d'obtenir des résultats comparables. La méthode qui m'a semblé la plus pratique est la suivante.

Je fais passer le courant de l'élément à travers une boussole des tangentes à faible résistance (50 à 60 mètres de fil télégraphique), et je note de jour en jour les déviations de la boussole. Leurs tangentes me font connaître les intensités

$$I = \frac{E}{R + r}.$$

En prenant ces tangentes pour ordonnées et les jours pour abscisses, j'obtiens une courbe IA (*fig.* 2), qui me fait voir d'un seul coup d'œil la manière dont varie chaque jour l'intensité du courant fourni par l'élément. Ces variations dépendent de celles de la force électromotrice E et de la résistance R. Pour connaître celles de la force électromotrice, je fais passer en même temps le courant de l'élément à travers une boussole des sinus très-sensible, de 200 à 300 tours, additionnée d'une résistance très-grande (de 1000 à 1200 ki-


Fig. 2.



lomètres). Dans ces conditions, les variations de la résistance intérieure R deviennent insignifiantes devant la résistance extérieure r, et l'intensité observée est proportionnelle à la force électromotrice. Cette intensité est le sinus de la nouvelle déviation; en la prenant pour nouvelle ordonnée, je trace la courbe EA, qui me fait voir comment varie la force électromotrice. Enfin, en divisant la force électromotrice par l'intensité, on a $R + r$, c'est-à-dire un nombre dont les variations sont proportionnelles à celles

de la résistance intérieure R, et l'on peut ainsi tracer la courbe des résistances intérieures RA.

La *fig.* 2 représente d'après ces données la marche d'un élément à pôle aggloméré dans un intervalle de huit jours. La courbe IA montre que l'intensité décroît rapidement le premier jour, puis ensuite elle varie très-lentement et devient sensiblement constante au bout d'une semaine. La surface OIAB représente un travail électrochimique correspondant à $13^{gr},502$ de cuivre réduit. La courbe EA montre que la force électromotrice baisse rapidement dans le premier jour et devient ensuite sensiblement constante. Elle est au commencement égale à 1,49, celle de l'élément Daniell étant prise pour unité. Enfin la courbe RA nous apprend que la résistance de l'élément diminue le premier jour pour croître ensuite lentement; elle était au commencement de 354 mètres de fil télégraphique de 4 millimètres.

Les nouveaux éléments ne sont probablement pas très-différents des anciens, dans lesquels la poudre de charbon de manganèse, au lieu d'être agglomérée, était renfermée dans un diaphragme poreux. Les constantes de ces anciens éléments ont été souvent déterminées, et il nous paraît utile de rassembler ici les résultats trouvés par différents expérimentateurs.

Suivant l'inventeur, la force électromotrice de ces éléments est 1,382, la pile Daniell étant prise pour unité. Latimer-Clark, dans son Traité des mesures électriques, la représente par 1,514. M. Beetz, dans son Mémoire sur la mesure de la résistance intérieure des piles voltaïques [1], attribue à l'élément Leclanché, ayant longtemps servi, une force électromotrice seulement égale à 1,167, qui, dit-il, est certainement trop petite; en même temps il rapporte

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 585 (1871).

les expériences du professeur J. Müller [1], qui ont donné 0,896, et celles du docteur Hitzig [2], qui ont donné 1,5. Les divergences de ces nombres n'ont rien qui doive nous étonner, puisque la force électromotrice de la pile Leclanché n'est pas absolument constante; il suffit de la mesurer à diverses époques pour trouver des résultats différents. En général, cependant, sa force électromotrice est supérieure à celle de la pile Daniell.

Quant à sa résistance, elle est plus petite; mais elle dépend évidemment de la dimension des éléments. M. Leclanché a adopté trois modèles :

Le plus petit, dont le vase poreux a 12 centimètres de hauteur sur 6 de diamètre, présente une résistance de 900 à 1000 mètres de fil télégraphique.

Le moyen modèle a un vase poreux de 14 centimètres sur 6; sa résistance est de 550 à 600 mètres.

Enfin, le plus grand, dont le vase poreux a une hauteur de 14 centimètres sur 8 de diamètre, offre une résistance de 450 mètres, qui est à peine la moitié de celle de l'élément Daniell.

En divisant ces nombres par 104,72, on aura les résistances rapportées à l'unité Siemens. C'est avec cette unité que la résistance de l'élément moyen a été mesurée par les physiciens allemands; on a trouvé ainsi pour l'élément moyen les données suivantes :

F.	Leclanché.	Hitzig.	Muller.	Beetz.
Force électromotrice .	1,382	1,5	0,896	1,167
Résistance..........	5,25	7	1,89	1,5

La suppression du diaphragme et la compression des poudres dans les nouvelles piles ont certainement rendu leur résistance plus petite. (Bertin.)

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXL, p. 308 (1870).
(2) *Berliner Klinische wochenschrift* (1867).

SUR L'EXISTENCE DE L'ASPARAGINE DANS LES AMANDES DOUCES;

PAR M. L. PORTES.

Lorsqu'on met des amandes douces fraîches dans l'alcool, qu'elles soient mondées ou non, qu'elles soient complétement formées ou que l'albumen n'ait pas encore disparu, il est facile de constater les faits suivants :

1° L'alcool pénétrant dans ces graines paraît chasser au dehors une matière cristalline.

2° Cette substance n'existe pas dans l'épisperme.

3° La dilution de l'alcool retarde, et comme nous nous en sommes assuré en nous servant d'alcool à 60 degrés, peut même annihiler ce phénomène complexe d'endosmose et de déplacement.

Cette formation peut aussi avoir lieu avec les amandes sèches; mais, par suite même de leur texture plus compacte et de leur tissu moins hydraté, il est nécessaire de les monder, de les laisser pendant quatre heures dans un courant de vapeur d'eau, et d'employer de l'alcool absolu; malgré toutes ces précautions, le rendement est toujours excessivement faible.

Aussi mes expériences ont surtout porté sur les amandes fraîches. En opérant sur 11 kilogrammes de graines, provenant de 100 kilogrammes de fruits, l'emploi d'alcool à 90 degrés m'a permis d'extraire une trentaine de grammes de cristaux. Avec l'alcool absolu et la graine privée d'épisperme, le rendement est de 4,3 à 4,5 pour 1000.

Cette matière est de l'asparagine. Pour nous en convaincre, M. L. Prunier et moi nous avons examiné sa solubilité dans les différents véhicules, sa composition centésimale, sa forme cristalline et son pouvoir rotatoire.

Elle est peu soluble dans l'eau froide; l'eau, l'alcool

étendus bouillants, l'ammoniaque, les solutions alcalines, les alcalis, les solutions acides, les acides forts la dissolvent facilement; l'alcool concentré, l'éther, les huiles grasses, les huiles essentielles ne la dissolvent pas.

Son analyse a été effectuée d'abord après simple dessiccation sur l'acide sulfurique à la température ordinaire; puis après séjour à l'étuve à eau de Gay-Lussac, assez prolongé pour que la perte de poids soit devenue insensible. Dans les deux cas, la teneur en carbone et hydrogène a été conforme aux chiffres donnés par le calcul pour la formule $C^8H^8Az^2O^6 + H^2O^2$. Il en a été de même de la proportion d'azote.

Les cristaux d'une limpidité parfaite appartiennent au système orthorhombique et ses déterminations d'angles nous ont conduit aux valeurs consignées notamment dans le Mémoire de M. Pasteur, où les propriétés de l'asparagine ont été étudiées d'une manière si remarquable. Les angles que nous avons mesurés sont les suivants :

		D'après M. Pasteur.
	° ′	° ′
mm	= 129.34	129.37
pm	= 90.00	90.00
$e^1/_m$	= 63.10	»
$e^1/_m p$	= 121.00	120.46

Le pouvoir rotatoire donne à son tour des renseignements qui s'accordent avec les déterminations précédentes. Le produit en question est, en effet, actif au point de vue optique et dévie vers la gauche le plan de la lumière polarisée. 2 grammes dissous dans $43^{cc},5$ d'eau ammoniacale, formée de 4 volumes d'eau distillée et 1 volume d'ammoniaque d'une densité voisine de 0,905, ont fourni à la température de 16 degrés environ, comme moyenne d'un grand nombre d'observations, une déviation à gauche de 1° 6′ à 7 minutes, ce qui conduit à la valeur

$$[\alpha]_t = -10°54'.$$

M. Pasteur, dans des conditions un peu différentes, est arrivé à la valeur $[\alpha]_t = -11^\circ 11'$ environ pour 100 millimètres.

D'autre part, dans une liqueur nitrique, la déviation passe à droite, conformément aux observations de M. Pasteur.

La nature de cette subtance ainsi prouvée, la présence de l'asparagine, constatée aujourd'hui pour la première fois dans une graine non germée, a-t-elle une importance au point de vue de la Physiologie végétale?

Depuis les travaux de M. Boussingault sur la végétation dans l'obscurité, depuis surtout que cet éminent physiologiste a si ingénieusement assimilé l'asparagine à l'urée animale, on admet que la présence de l'amide malique est concomitante de la germination, qu'elle ne préexiste pas dans la graine ([1]).

Il paraît donc tout d'abord y avoir opposition entre le fait que nous signalons et cette théorie. Mais les cas sont nombreux, en Physiologie végétale, où le travail d'élaboration afférent aux divers phénomènes biologiques de végétation, de reproduction, etc., est en avance sur sa marche ordinaire.

Pour ramener ces phénomènes, en apparence contradictoires, à un principe commun, il suffit donc d'admettre que, dans les amandes, par suite même de leur nature oléagineuse, les produits de transsubstantiation qu'engendre la germination apparaissent bien avant l'époque où on les observe ordinairement dans les autres graines.

Ce travail a été fait dans les laboratoires de MM. Personne et Jungfleisch, à l'École Supérieure de Pharmacie de Paris.

([1]) Boussingault, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 238. — P.-P. Dehérain, *Dict. de Wurtz*, article *Germination*, p. 1562. — Sachs, *Traité de Botanique*, édition française. p. 828.

FORMATION THERMIQUE DE L'HYDROXYLAMINE OU OXYAMMONIAQUE ;

Par M. BERTHELOT.

1. J'ai décomposé, par la potasse, en solution aqueuse saturée, le chlorhydrate d'oxyammoniaque : j'opérais sur des cristaux très-beaux et très-purs.

2. On sait que l'oxyammoniaque, mise à nu dans ces conditions, se décompose aussitôt en azote et ammoniaque, conformément aux observations de M. Lossen :

$$AzH^3O^2 = \frac{1}{3} AzH^3 + \frac{2}{3} Az + H^2O^2.$$

Après avoir vérifié qu'il ne se formait aucun autre produit (sauf quelques centièmes de protoxyde d'azote), pendant les premiers moments d'une réaction brusque, et après avoir constaté que la proportion d'oxyammoniaque détruite ainsi, à la température ordinaire et en quelques minutes, peut s'élever aux $\frac{4}{5}$ de son poids total, j'ai effectué la réaction au sein du calorimètre, en opérant avec un poids connu de chlorhydrate et en recueillant sur l'eau, dans le calorimètre même, les gaz dégagés, de façon à les mesurer exactement.

3. Voici l'appareil employé dans les expériences (*fig.* 1) :

Je procède de la manière suivante :

1° Je place au fond d'un gros tube de verre fermé par un bout, TT, un poids exactement connu de solution aqueuse de potasse, saturée à la température de l'expérience.

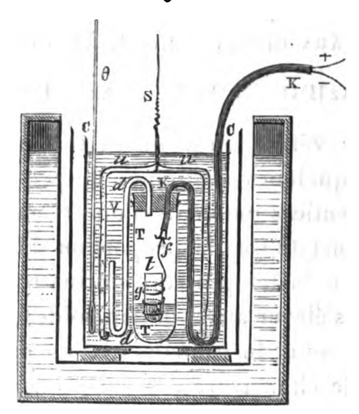
2° Je suspens au-dessus de la potasse, dans l'intérieur du gros tube, un tube plus petit, *tt*, renfermant 1 gramme de chlorhydrate d'oxyammoniaque, exactement pesé.

3° Le petit tube est entouré d'une grosse et lourde

spirale de platine, *gg*, destinée à faire enfoncer plus tard le système, au-dessous du niveau de la potasse, et à déterminer ainsi le contact et la réaction entre la solution alcaline et le sel solide.

4° Cette spirale est accrochée à sa partie supérieure par le travers d'un fil de platine, de $\frac{1}{20}$ de millimètre de diamètre, tendu lui-même entre les deux fils de cuivre d'un petit câble électrique de gutta-percha, KKK : ce câble est destiné à amener le courant, qui fera rougir et fondre plus

Fig. 1.



tard le petit fil de platine, et par suite qui fera tomber le petit tube dans la solution de potasse, où il doit être immergé.

5° Le gros tube de verre, TT, est fermé par un bouchon, traversé d'une part par le câble qui se replie jusqu'au dehors des appareils ; et, d'autre part, par un tube à dégagement gazeux, *dd*.

6° Ce gros tube de verre, TT, et le tube à dégagement gazeux, *dd*, y compris la terminaison recourbée de ce dernier, par laquelle les gaz doivent s'échapper, sont entièrement contenus dans une petite cloche de verre mince, VVVV, assez large et capable de contenir 200

à 250 centimètres cubes de gaz, volume notablement supérieur à celui qui va être dégagé par la réaction.

7° La cloche à son tour est posée, toute renversée, avec le système des tubes et apparaux qu'elle renferme, au sein d'un calorimètre de platine ordinaire, CC, d'une capacité de 1050 centimètres cubes, mais contenant seulement 850 grammes d'eau distillée.

De gros fils de cuivre, *uu*, disposés à l'avance en étoile autour d'un point central situé à la surface supérieure et sur l'axe même de la cloche, embrassent cette dernière et permettent de la maintenir sous l'eau dans une position fixe : ces fils sont reliés à une tige centrale, S, qui s'élève verticalement au dehors et permet de manier l'appareil, sans introduire d'instrument spécial dans le calorimètre.

Je n'ai pas besoin de dire que le poids de chacune des portions de ce système compliqué a été déterminé à l'avance, de façon à permettre de réduire en eau les masses immergées. On a mesuré d'ailleurs la chaleur spécifique du câble et celle du bouchon par des essais spéciaux, lesquels peuvent être faits assez grossièrement, parce que le poids du câble immergé ne surpasse pas quelques grammes; le poids du bouchon est bien plus faible encore. Quant au verre, au cuivre et au platine, leur chaleur spécifique est connue.

8° Toutes les pièces étant ainsi disposées, on évacue l'air de la cloche à l'aide d'un siphon renversé.

9° Il ne reste plus qu'à suivre la marche du thermomètre, θ, pendant dix minutes.

10° On fait alors rougir et fondre le petit fil de platine, à l'aide du courant de 4 éléments Bunsen : le chlorhydrate d'oxyammoniaque tombe dans la potasse, et s'y détruit aussitôt. Les gaz produits par sa destruction se dégagent sous la cloche. Pendant quelques minutes, on imprime un mouvement de rotation à la cloche au moyen

de la tige S, tout en ayant soin de la maintenir entièrement immergée. On lit le thermomètre de minute en minute.

11° Cela fait, on brise le fond du gros tube de verre à l'aide d'une molette en platine introduite du dehors et fixée à l'extrémité d'une longue tige du même métal (*voir* ce Recueil, 5ᵉ série, t. V, p. 9) : les liquides et autres matières que les tubes renferment se répandent dans le calorimètre et y demeurent complétement mélangés, à la suite d'une agitation convenable que la tige S permet de réaliser aisément.

12° On suit, pendant tout cet intervalle et quelque temps encore, la marche du thermomètre.

Toutes les données thermiques sont ainsi déterminées.

13° Cela fait, il ne reste plus qu'à connaître le volume de l'azote développé par la décomposition. A cet effet on transporte, sur l'eau contenue dans une très-grande terrine, le calorimètre de platine avec sa cloche, de façon à les immerger complétement; on soulève la cloche pour la rendre indépendante du calorimètre, et l'on en transvase les gaz dans une éprouvette graduée.

Ces gaz renferment l'azote dégagé (mêlé avec 3 à 4 centièmes de protoxyde d'azote, d'après les analyses), plus l'air contenu primitivement dans le gros tube et dans le tube à dégagement. Le volume de cet air est connu par des jaugeages préalables, dont on retranche les volumes de la potasse et des divers autres objets introduits dans le gros tube pour l'expérience. En définitive, on connaît avec une approximation de $\frac{1}{2}$ centimètre cube environ le volume de l'azote dégagé par la destruction de l'oxyammoniaque.

Ce volume répondait dans mes deux expériences à 78 et 79 centièmes du poids du sel mis en réaction. Le surplus du sel, ou plus exactement de l'oxyammoniaque

qui en dérive, se retrouve inaltéré dans l'eau du calorimètre, où il est mêlé avec la potasse.

4. Pour calculer la décomposition de l'oxyammoniaque pure, il est nécessaire de mesurer :

1° la chaleur totale dégagée dans la réaction qui vient d'être décrite;

2° la chaleur dégagée par un poids égal de la même potasse réagissant sur le poids d'eau pure contenue dans le calorimètre;

3° La chaleur absorbée par la dissolution du même poids de chlorhydrate d'oxyammoniaque pur dans la même quantité d'eau;

4° la chaleur dégagée lorsque le chlorhydrate d'oxyammoniaque en solution étendue est décomposé par la potasse étendue : circonstance dans laquelle l'oxyammoniaque est mise en liberté sans éprouver aucune destruction.

Toutes ces données étant acquises par des expériences spéciales, il est facile de calculer la chaleur dégagée par la simple destruction d'un équivalent d'oxyammoniaque.

L'appareil qui vient d'être décrit est très-compliqué; mais l'expérience en elle-même est simple; elle comporte une mesure fort précise de la chaleur dégagée, et elle est dirigée de façon à partir d'un état initial rigoureusement connu pour parvenir d'un seul coup à un état final strictement défini.

5. Voici les nombres qui se déduisent de mes expériences :

AzH^3O^2 dissous $= \frac{2}{3}$ Az $+ \frac{1}{3}$ AzH^3 dissoute
$+ H^2O^2$ a dégagé [1] : $+57,3$ et $+56,7$

En moyenne $+57^{Cal},0$.

---

[1] Il a été tenu compte dans le calcul des expériences de la formation d'un peu de protoxyde d'azote, soit 3 à 4 centièmes, dans les conditions où j'opérais. Cette formation élève de $+0,7$ le nombre brut de l'expérience.

AzH^3O^2 dissous + HCl étendu, à 24°, dégage...... +9,2 [1]

AzH^3O^2, HCl cristallisé (1 p. de sel + 90 p. d'eau) en se dissolvant, à 24°...................... −3,31

AzH^3O^2, SO^4H cristallisé + 100 p. d'eau, à 12°,5.. −2,90

AzH^3O^2 étendu + SO^4H étendu, à 12°,5......... +10,8

6. *Formation depuis les éléments :*

$Az + H^3 + O^2 = AzH^3O^2$ dissous, dégage........... + 23,7

$Az + H^3 + O^2 + HCl$ étendu $= AzH^3O^2, HCl$ diss... + 32,9

$Az + H^4 + O^2 + Cl$ » $= AzH^3O^2, HCl$ cristall. + 75,5

$Az + H^3 + O^2 + SO^4H$ ét. $= AzH^3O^2, SO^4H$ diss.... + 34,5

$Az + H^4 + O^6 + S = AzH^3O^2, SO^4H$ cristallisé .... +143,5

7. *Divers modes de formation :*

AzH^3 dissous $+ O^2 = AzH^3O^2$ dissous.............. − 11,4

AzH^3, HCl dissous $+ O^2 = AzH^3O^2, HCl$ dissous... − 16,7

AzH^3, HCl solide $+ O^2 = AzH^3O^2, HCl$ cristallisé... − 15,4

Ces trois réactions sont purement théoriques; elles sont endothermiques, comme la formation de l'eau oxygénée et celle du protoxyde d'azote.

De même :

AzH^3, SO^4H dissous $+ O^2 = AzH^3O^2, SO^4H$ dissous.. −15,1

AzH^3, SO^4H cristall. $+ O^2 = AzH^3O^2, SO^4H$ cristall.. −13,5

On voit qu'une même fixation d'oxygène absorbe des quantités de chaleur qui varient de −11,4 à −16,7, selon qu'elle a lieu sur l'oxyammoniaque libre ou sur les sels dissous.

On a encore :

$AzO^2 + H^3 = AzH^3O^2$ dissous.................... + 67,0

Cette dernière réaction s'effectue, en effet, par l'hydrogène naissant, lequel fournit en plus la chaleur qui serait

(1) M. Thomsen est arrivé au même chiffre pour cette neutralisation.

dégagée lors de la formation de l'hydrogène libre, dans les conditions des expériences.

8. *Réactions : 1° Hydrogène.*

AzH^3O^2 dissous + H^2 = AzH^3, H^2O^2 dissous....... + 80,4

On voit par là que l'oxyammoniaque devra être changée aisément en ammoniaque par l'hydrogène naissant; ce qui montre pourquoi la production du premier corps, dans la réduction des composés oxygénés de l'azote, exige des conditions très-particulières.

Entre toutes les formations de composés azotés que l'acide azotique peut effectuer en produisant une oxydation, celle de l'oxyammoniaque et celle du bioxyde d'azote sont au nombre des réactions qui dégagent le moins de chaleur. En effet, chaque équivalent d'oxygène cédé par l'acide azotique étendu au corps oxydable, dans un cas comme dans l'autre, dégage — 12^{Cal},0 de moins que l'oxygène libre; tandis que la formation de l'ammoniaque en dégage seulement — 7,6 de moins; celle de l'azote + 1,5 de plus, etc. (*voir* ce Recueil, 8e série, t. VI, p. 183).

2° *Oxygène.*

AzH^3O^2 étendue + O = Az + 3HO .... + 79,8

Ce nombre représente la chaleur de combustion de l'oxyammoniaque. Celle de l'ammoniaque étendue dégage seulement + 68,4, et elle exige trois fois autant d'oxygène pour le même poids d'azote renfermé dans le composé.

AzH^3O^2 étendue + O^2 = Az O + 3HO liq.......... + 70,8
AzH^3O^2 étendue + O^4 = Az O^3 étendu + 3HO..... + 53,9
AzH^3O^2 étendue + O^5 = AzO^5, HO étendu + 2HO.. + 72,4

9. *Alcalis.*

La réaction des alcalis sur les sels d'oxyammoniaque mérite d'être définie, car elle montre que l'oxyammo-

niaque est une base beaucoup plus faible que la baryte, la potasse et même que l'ammoniaque.

Avec la potasse étendue, j'ai trouvé :

AzH^3O^2, HCl dissous + KO étendue à 23° .... + 4,44

Avec la baryte étendue, à 12°, 5 :

AzH^3O^2, SO^4H étendu, + BaO étendue............ + 7,8

De même avec l'ammoniaque, j'ai trouvé :

AzH^3O^2, HCl dissous + AzH^3 étendue, à 12°,5.... + 3,35

Les mesures thermiques montrent que le déplacement par l'ammoniaque est total, c'est-à-dire proportionnel au poids de cette base, même quand on emploie seulement la moitié de l'ammoniaque nécessaire pour une décomposition complète. L'oxyammoniaque est donc une base des plus faibles; aussi ses sels offrent-ils une réaction acide très-prononcée. Je me suis assuré que l'acide sulfurique qui lui est combiné pourrait être à la rigueur dosé par un essai alcalimétrique, à peu près comme la soude unie à l'acide borique dans le borax, mais par un essai inverse.

Les alcalis concentrés se comportent bien différemment; car ils déterminent la décomposition de l'oxyammoniaque elle-même.

C'est ainsi qu'avec la potasse concentrée il y a destruction de l'oxyammoniaque, comme il a été dit.

10. *Ammoniaque.* — Avec une solution aqueuse d'ammoniaque saturée vers zéro, l'oxyammoniaque est déplacée sans éprouver de décomposition, même au bout de plusieurs jours.

Avec le gaz ammoniac, il y a décomposition lente; la théorie indique que le déplacement proprement dit donnerait lieu au dégagement de chaleur suivant :

AzH^3O^2, HCl solide + AzH^3 gaz = AzH^3, HCl solide + AzH^3O^2 dégage.................................... + 12,6 — α

α étant la chaleur de dissolution de AzH^3O^2, composé qui paraît être liquide.

En fait, j'ai observé que le chlorhydrate d'oxyammoniaque sec absorbe le gaz ammoniac immédiatement, dans la proportion d'un équivalent et même un peu plus. Si l'on emploie un excès notable de gaz ammoniac, en opérant sur le mercure, et si l'on sépare aussitôt cet excès au moyen d'une pipette à gaz, le gaz séparé renferme à peine quelques centièmes d'un gaz peu soluble dans l'eau : ce qui montre que la décomposition de l'oxyammoniaque est presque insensible dans ces conditions.

Cependant le gaz ainsi séparé contient aussi quelques centièmes de vapeur d'oxyammoniaque. On peut s'en assurer par le procédé suivant. On traite ce gaz par quelques gouttes d'eau, qui dissolvent la vapeur d'oxyammoniaque en même temps que l'ammoniaque; on enlève les gaz non dissous au moyen d'une pipette à gaz, puis on ajoute à l'eau un gros morceau de potasse (humectée préalablement à la surface, de façon à éliminer les gaz adhérents) : dans ces conditions, l'oxyammoniaque qui existe dans l'eau se trouve aussitôt détruite avec formation d'azote, qu'il est facile de constater ensuite.

L'oxyammoniaque peut donc être regardée, d'après ces faits, comme existant, en liberté et à l'état liquide, dans l'éprouvette, où elle imprègne le chlorhydrate d'ammoniaque. Sa tension de vapeur, telle qu'elle résulte des essais précédents, indiquerait un point d'ébullition voisin de celui de l'eau.

Mais l'oxyammoniaque ne subsiste pas à l'état de pureté; elle se détruit peu à peu, en donnant surtout naissance à du protoxyde d'azote et à de l'ammoniaque :

$$AzH^3O^2 = \frac{1}{2}\,AzO + \frac{1}{2}\,AzH^3 + 1\,\frac{1}{2}\,HO.$$

Au bout de quarante-huit heures, près des deux tiers avait éprouvé cette transformation, comme je m'en suis

assuré par une analyse exacte, un septième environ s'étant changé en azote et ammoniaque.

La réaction fondamentale, qui produit ici le protoxyde d'azote, dégage, d'après le calcul : $+41^{Cal},1$, nombre qui se rapporte aux conditions suivantes :

$$AzH^3O^2 \text{ étendue} = \tfrac{1}{2} AzO \text{ gaz} + \tfrac{1}{2} AzH^3 \text{ étendue} + 1\tfrac{1}{2} HO.$$

La réaction réelle, AzH^3 étant supposé gazeux et α étant la chaleur de dissolution de AzH^3O^2, dégage $+32,3+\alpha$.

Toutes ces quantités sont fort inférieures à la chaleur dégagée par la réaction qui engendre l'azote, soit $+57,0$.

11. Il résulte de ces faits que l'oxyammoniaque est stable seulement en présence des acides, dont l'union lui enlève une partie de son énergie. C'est là d'ailleurs un résultat général en Chimie : *un système est d'autant plus stable, toutes choses égales d'ailleurs, qu'il a perdu une fraction de son énergie plus considérable* (voir ce volume, p. 396).

De même j'ai vérifié que le gaz chlorhydrique en excès, aussi bien que le fluorure de bore, ne détermine pas la décomposition de l'oxyammoniaque, malgré leur avidité pour l'eau qui pourrait être formée à ses dépens. Mais cette stabilité relative s'explique par les considérations précédentes.

Au contraire, l'oxyammoniaque libre, ou dissoute dans une très-petite quantité d'eau, c'est-à-dire douée de toute son énergie, manifeste une extrême tendance à une destruction spontanée, laquelle dégage d'autant plus de chaleur qu'elle s'effectue plus brusquement.

12. Insistons sur ces divers modes de décomposition : La décomposition la plus simple,

$$AzH^3O^2 \text{ dissous} = Az + H + H^2O^2, \text{ dégagerait } +45,3.$$

Mais cette réaction n'a pas été observée : l'hydrogène

naissant demeure entièrement uni à l'azote, dans ces conditions, et forme de l'ammoniaque, formation accompagnée par un dégagement de chaleur. Aussi cette décomposition, je le répète, n'a-t-elle pas été observée.

A sa place on voit s'opérer, dans une réaction brusque, la transformation d'un tiers de l'azote en ammoniaque; comme il a été dit plus haut,

$$AzH^3O^2 = \frac{1}{3}AzH^3 + \frac{2}{3}AzH^2O^2,$$

réaction qui dégage en plus + 11,7, soit en tout + 57,0.

On remarquera encore l'absence du composé AzH, qui semblerait devoir apparaître dans ces conditions; mais je n'ai pu en obtenir trace, malgré tous mes efforts.

La formation de l'eau elle-même, qui paraîtrait *a priori* devoir s'effectuer de préférence, n'est prépondérante que dans la réaction brusque que détermine la potasse; probablement en raison de la tendance de cet alcali à former des hydrates, avec dégagement de chaleur : l'influence la plus légère détermine le sens dans lequel se détruit cet édifice instable.

Au contraire, dans la décomposition spontanée de l'oxyammoniaque, telle qu'elle a lieu lentement en présence du gaz ammoniac, on voit apparaître surtout du protoxyde d'azote,

$$2AzH^3O^2 = AzO + AzH^3 + 3HO,$$

avec un dégagement de chaleur bien moindre (+ 41,1 × 2 au lieu de + 57,0 × 2, tous les corps étant supposés dissous).

13. *Constitution*. — Ce dernier dédoublement, opéré sur 2 molécules d'oxyammoniaque, dont l'une prend l'hydrogène à l'autre, rappelle le dédoublement d'un aldéhyde en alcool (ou plutôt en carbure) et acide correspondants :

$$2AzH^3O^2 = AzH^3 + (AzO + HO + H^2O^2),$$

analogue à

$$2C^4H^4O^2 = C^4H^4 + C^4H^4O^4.$$

On remarquera ici que *la décomposition lente* de l'oxyammoniaque *est à la fois celle qui développe le moins de chaleur et celle qui se produit de préférence,* dans les conditions les plus ménagées : elle a lieu d'ailleurs exactement *à la même température* que la décomposition qui dégage le plus de chaleur.

Mais ces diverses relations n'ont rien de nécessaire, et l'on pourrait citer des *exemples* contraires *où une décomposition lente dégage plus de chaleur qu'une décomposition rapide opérée à la même température* (décomposition du bioxyde de baryum par un acide étendu avec formation immédiate d'eau oxygénée, qui se décompose peu à peu en eau et oxygène libre; décomposition d'un hypochlorite par un acide étendu, etc.). *La température initiale des réactions n'est pas liée davantage d'une manière générale avec leur inégale valeur thermique,* ainsi que j'ai eu occasion de le dire en comparant les réactions du chlorate et de l'iodate de potasse (*voir* ce volume, p. 385). Bref, les conditions d'action plus ou moins rapide, ou de température initiale plus ou moins élevée, ne sont pas celles qui règlent les phénomènes. Au contraire, *les phénomènes sont déterminés d'une part par la tendance générale à la conservation du type moléculaire initial, et d'autre part, par la tendance de tout système vers l'état qui répond au maximum de la chaleur dégagée :* ce dernier état finit par être réalisé en totalité, toutes les fois que les corps correspondants peuvent commencer à se produire dans les conditions des expériences. C'est précisément pour éviter autant que possible la réalisation des conditions favorables à la production de ces derniers corps que l'on évite d'élever la température et de brusquer les réactions. On se maintient ainsi le plus possible au voisinage du type moléculaire primitif.

Si l'on admet l'exactitude de ces considérations, on est conduit à penser que l'oxygène contenu dans l'oxyammoniaque s'y trouve, au moins en partie, dans un état plus éloigné de celui de l'eau que de l'état que l'oxygène possède dans le protoxyde d'azote. L'oxyammoniaque serait donc un type complexe, comparable aux amides, et dérivé à la fois de l'ammoniaque et du protoxyde d'azote, ou si l'on aime mieux cette expérience, de l'acide hypoazoteux.

Qu'il soit peu légitime de rapprocher l'oxyammoniaque des types généraux de la Chimie organique, d'en faire par exemple une fonction complexe, réunissant aux caractères d'un alcali ceux d'un corps oxygéné, tel qu'alcool, aldéhyde ou acide, c'est ce qui résulte à la fois des développements précédents et des rapprochements thermiques que je vais présenter, lesquels montrent une application nouvelle des notions de la Thermochimie à l'étude de la constitution des corps.

La transformation d'un carbure en alcool, par addition d'oxygène, équivaut à la substitution de l'hydrogène, H^2, par les éléments de l'eau, H^2O^2 ; ou, ce qui est la même chose dans le langage des atomistes, à la substitution de l'hydrogène, H, par l'hydroxyle hypothétique, HO^2 :

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2,$$

c'est-à-dire $C^2H^2(H^2)$ changé en $C^2H^2(H^2O^2)$, ou bien $C^2H^3(H)$ en $C^2H^3(HO^2)$.

Or ce changement d'un carbure, tel que le formène gazeux, en un alcool dissous, tel que l'alcool méthylique, dégage $+ 42^{Cal}$; la transformation de l'hydrure d'éthylène en alcool éthylique donnerait un chiffre voisin.

La formation du type alcool, en vertu de cette réaction, c'est-à-dire par substitution de H^2 à H^2O^2, est donc accompagnée par un dégagement de chaleur considérable et caractéristique.

Mais il n'en est pas de même pour le changement du gaz ammoniac en oxyammoniaque :

$$AzH^3 \text{gaz} + O^2 = AzH^3O^2 \text{(dissous), absorbe} - 2,5.$$

Ainsi les deux réactions ne sont pas comparables, au point de vue des travaux moléculaires nécessaires pour les accomplir, et le mot d'*hydroxylamine,* qui traduirait leur analogie, exprime une constitution tout à fait hypothétique.

Soit maintenant le changement direct d'un carbure en aldéhyde, par fixation d'oxygène; il produit également un dégagement de chaleur considérable, plus grand même que la formation d'un alcool. D'après mes expériences sur les aldéhydes ordinaire et propylique :

C^4H^4 gaz + O^2 = $C^4H^4O^2$ dissous, dégage..........	+ 58
C^6H^6 gaz + O^2 = $C^6H^6O^2$ dissous..................	+ 76,5

Les travaux moléculaires accomplis pendant ce changement ne sont pas davantage comparables en grandeur à ceux qui ont transformé l'ammoniaque en oxyammoniaque.

Soit encore le changement d'un aldéhyde en acide, changement également défini par mes expériences thermiques sur les mêmes acides; les dégagements de chaleur sont encore plus considérables :

$C^4H^4O^2$ gaz + O^2 = $C^4H^4O^4$ dissous..............	+ 76,5
$C^6H^6O^2$ gaz + O^2 = $C^6H^6O^4$ dissous, env...........	+ 81

Les trois réactions fondamentales que je viens de rappeler sont les types les plus généraux des réactions opérées par une addition brute d'oxygène avec un autre corps, en Chimie organique. Aucune d'elles, comme on vient de le voir, n'est comparable, au point de vue thermique, avec la formation de l'oxyammoniaque. On est donc ramené à l'opinion que ce dernier composé constitue un type à

part, qu'il ne convient pas d'assimiler aux types des composés organiques précités. S'il fallait le comparer avec quelque autre corps déjà connu, ce serait plutôt, à mon avis, avec l'oxyde de triéthylphosphine, $P(C^2H^5)^3O^2$; composé dérivé du type PH^3O^2, analogue au type AzH^3O^2.

On sait d'ailleurs que l'oxyde de triéthylphosphine se combine aux hydracides, comme le fait l'oxyammoniaque.

Sans insister davantage sur cet ordre de considérations, je me résume en disant que les observations thermiques confirment et précisent les propriétés instables de l'oxyammoniaque, instabilité due au caractère exothermique de ses divers modes de décomposition.

APPAREILS POUR LES EXPÉRIENCES CALORIMÉTRIQUES EFFECTUÉES SUR LES GAZ;

Par M. BERTHELOT.

La mesure des quantités de chaleur dégagées dans les réactions des corps gazeux exige l'emploi d'appareils et de précautions toutes spéciales. J'ai déjà eu occasion d'en décrire quelques-uns dans ce Recueil (5e série, t. V, p. 10, 13, 27), mais il me paraît nécessaire de présenter aussi les autres dispositions que j'ai adoptées, afin de remplir cette condition fondamentale :

Les gaz doivent être pesés exactement après leur absorption par les liquides qui réagissent sur eux.

Au contraire, on doit éviter de les *mesurer à l'avance*, tant en raison des pertes possibles que des difficultés que présente la mesure volumétrique des gaz.

Les dosages par liqueurs titrées ne doivent être em-

ployés qu'avec réserve, la pesée directe du gaz absorbé étant bien préférable.

Je décrirai l'absorption des gaz suivants, pris comme types des divers modes de réaction :

1° Gaz chlorhydrique, absorbé par l'eau du calorimètre ;

2° Gaz bromhydrique, absorbé par l'alcool renfermé dans un petit tube placé dans le calorimètre ;

3° Gaz chlore, absorbé par la potasse étendue ;

4° Gaz acétylène, absorbé par le permanganate de potasse.

J'ai déjà présenté :

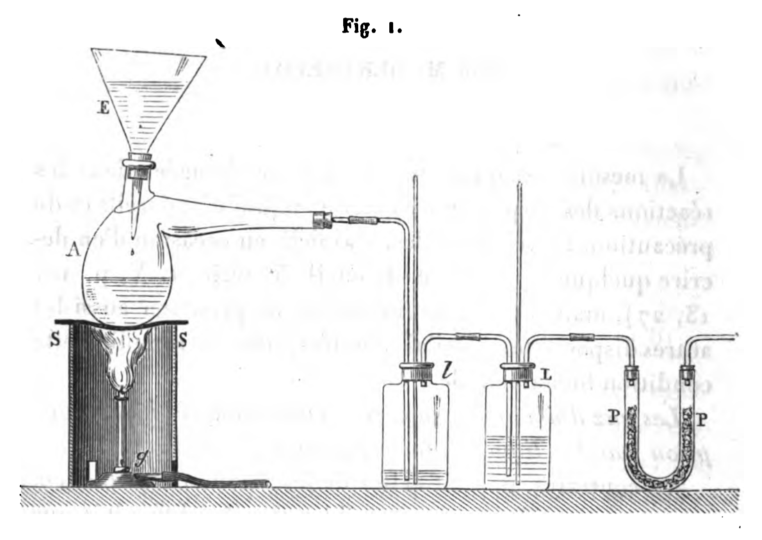
5° Ozone, absorbé par l'acide arsénieux (p. 168).

Et j'ai donné plus haut :

6° Oxygène, absorbé par la formation des hydrosulfites (p. 391).

I. — *Gaz chlorhydrique et eau.*

Fig. 1.



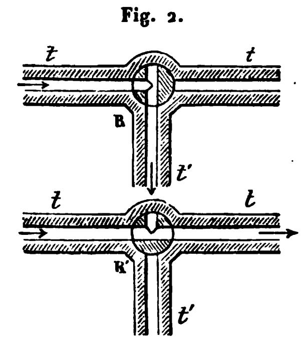
A est une cornue de 2 litres, remplie à moitié avec de l'acide chlorhydrique du commerce.

Elle est tubulée et garnie d'un entonnoir E effilé, par lequel on fait tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré. Un bec de gaz *g*, placé sous le support SS, permet de régler le dégagement du gaz chlorhydrique.

Celui-ci traverse d'abord en *l* un flacon laveur renfermant une mince couche d'eau, qui retient les gouttelettes projetées; en L un second flacon laveur, renfermant de l'acide sulfurique concentré; puis en PP un long tube à ponce sulfurique, qui achève la dessiccation.

Ensuite, par l'intermède d'un tube à gaz qui n'a pas été figuré, l'acide chlorhydrique arrive à un robinet de verre à trois voies, qui permet de l'envoyer à volonté en dehors du laboratoire, suivant le trajet *tt'*, à travers un autre tube à gaz non figuré, et jusqu'à ce que l'appareil soit purgé d'air.

Fig. 2.



Pendant ce temps, on suit la marche du thermomètre θ, afin de corriger le réchauffement du calorimètre.

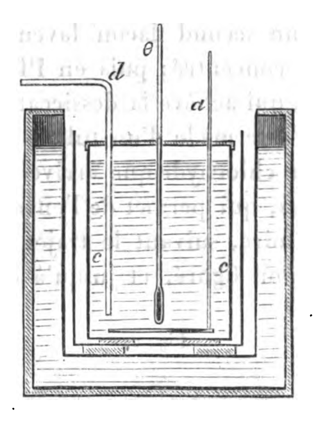
Cela réalisé, on fait faire un quart de révolution au robinet, de façon à diriger le gaz, suivant *tt*, dans le tube *d*, qui plonge au sein du calorimètre CC (*fig.* 3). Celui-ci renferme 500 grammes d'eau; il est pourvu d'un thermomètre θ, d'un agitateur *a* et d'un couvercle. Il est placé au centre de ses enceintes ordinaires.

On met fin à l'expérience, dès que le thermomètre s'est élevé de 3 degrés environ : il suffit pour cela de faire faire un quart de révolution au robinet.

On mesure alors la vitesse du refroidissement.



Fig. 3.



Dans mes premiers essais, j'avais pesé la liqueur avant et après l'absorption. Mais les dosages de chlore peuvent être faits si exactement par précipitation, que j'ai préféré depuis prendre la densité de la liqueur, puis y doser l'acide chlorhydrique.

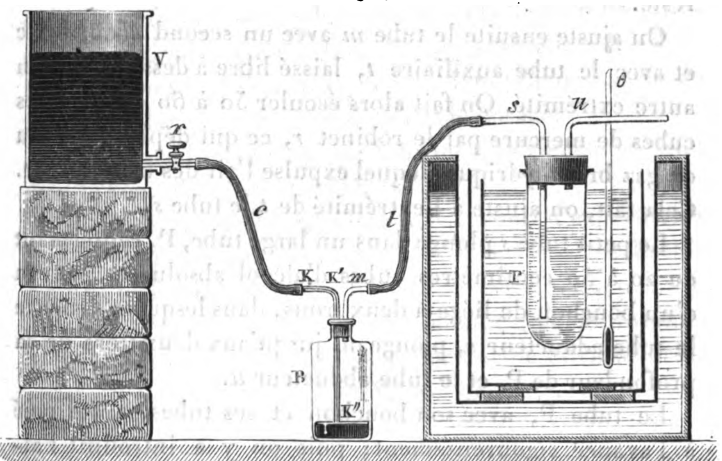
C'est ainsi que j'ai opéré pour les expériences décrites dans ce Recueil, 5e série, t. IV, p. 467, 477, 481.

II. — *Gaz bromhydrique et alcool.*

L'alcool ne peut guère être employé comme liquide calorimétrique, ainsi qu'on l'a fait pour l'eau dans l'expérience précédente. En effet l'alcool s'évapore en partie durant les expériences, et sa chaleur spécifique varie rapidement avec la température. Mais on place l'alcool au sein d'un large tube, P, plongé dans le calorimètre.

On prépare à l'avance le gaz bromhydrique sec dans des flacons, par déplacement, et on le fait passer dans le tube de verre mince, P, placé dans le calorimètre, tube rempli à moitié d'alcool.

Fig. 4.



Le gaz bromhydrique est contenu dans un flacon d'un demi-litre, B, à orifice étroit, bouché à l'émeri. On a disposé au préalable un petit bouchon de liége conique, pourvu de deux tubes de verre très-étroits et susceptibles de s'adapter exactement dans le col de B.

Au moment de commencer l'expérience, on saisit ce petit bouchon, on le retourne de façon à tenir en l'air la pointe K″ du tube KK′K″, pointe qui devra se trouver tout à l'heure au fond du flacon ; on ajuste la branche recourbée, K, avec un tube de caoutchouc très-étroit, posé lui-même sur le robinet de verre (ou de fer) d'un vase de 1 litre, V, rempli de mercure et placé sur un support. On fait alors écouler du mercure par le robinet r jusqu'à ce que le tube KK′K″ en soit rempli. Cela fait, on ferme le robinet, on pose auprès du vase V le flacon B ; on en enlève le bou-

chon de verre et l'on y substitue prestement le bouchon de liége, armé de ses deux tubes. Cette opération, effectuée avec promptitude, n'introduit pas une dose d'air appréciable dans le flacon B, introduction peu importante du reste.

On ajuste ensuite le tube *m* avec un second caoutchouc et avec le tube auxiliaire *t*, laissé libre à dessein par son autre extrémité. On fait alors écouler 50 à 60 centimètres cubes de mercure par le robinet *r*, ce qui déplace un peu de gaz bromhydrique, lequel expulse l'air des tubes *m* et *t*. Cela fait, on ajuste à l'extrémité de *t* le tube *s*.

Le petit tube *s* plonge dans un large tube, P, renfermant de 20 à 50 centimètres cubes d'alcool absolu, et pourvu d'un bouchon de liége à deux trous, dans lesquels s'engage le tube adducteur *s*, plongeant jusqu'aux deux tiers de la profondeur de P, et le tube abducteur *u*.

Le tube P, avec son bouchon et ses tubes, a été pesé à l'avance rigoureusement; puis on y a introduit l'alcool et l'on a pesé de nouveau. Cela fait, on le met en place dans le calorimètre, CC, où il est maintenu plongé jusqu'à la hauteur du niveau intérieur du bouchon.

On fait arriver lentement, par *s*, le gaz bromhydrique pur, qui se dissout sans résidu sensible, si l'on a observé les précautions prescrites. On agite d'ailleurs incessamment le tube P, ainsi que l'eau du calorimètre. Rien ne doit sortir par le tube *u*, si l'opération est conduite convenablement.

Quand le thermomètre θ a monté suffisamment, on arrête l'écoulement du gaz.

Si l'élévation de température produite par le gaz d'un seul flacon B ne suffisait pas, on en prendrait un second, en observant les mêmes précautions pour l'ajustement et la substitution des bouchons.

La mesure thermique terminée, il ne reste plus qu'à en-

lever le tube P, à l'essuyer et à le peser, pour savoir le poids du gaz bromhydrique absorbé.

Comme contrôle, on étend aussitôt l'alcool avec beaucoup d'eau et l'on dose le brome à l'aide du nitrate d'argent; l'expérience donne des résultats concordants : ce qui prouve qu'il ne se forme pas de dose appréciable d'éther bromhydrique pendant la courte durée d'une expérience. Il en serait autrement, si l'on attendait quelques heures avant de faire le mélange d'eau et d'alcool et le dosage.

Cet appareil a été employé dans les expériences décrites dans le recueil, 5e série, t. IX, p. 347.

Le même appareil s'applique à beaucoup d'expériences analogues, telles que l'absorption du propylène par l'acide sulfurique monohydraté (ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 335), celle de l'éthylène par l'acide fumant (même volume, p. 306), celle du bioxyde d'azote par l'acide nitrique ordinaire (ce Recueil, 5e série, t. VI, p. 163), etc., etc.

III. — *Gaz chlore et potasse étendue.*

C est une fiole (*fig.* 5) renfermant du bioxyde de manganèse, sur lequel on verse de l'acide chlorhydrique par un entonnoir effilé *e*, le tout suspendu à l'aide d'un support, au-dessus d'un bec de gaz. Le gaz se lave en *f* dans l'eau, il se sèche en F dans l'acide sulfurique concentré; puis il traverse en U un tube rempli de ponce sulfurique et il arrive par des tubes non figurés jusqu'au robinet R (*fig.* 6).

Toutes les jonctions peuvent être faites avec des tubes de verre rentrant l'un dans l'autre, comme il a été dit pour l'ozone (p. 167).

On commence par purger les appareils d'air, à l'aide d'un courant de chlore, que l'on envoie ensuite et soigneusement au dehors du laboratoire, à l'aide du robinet disposé dans la direction *tt*, selon la *fig.* 6.

Pendant ce temps on ajuste (*fig.* 7) la fiole F, d'une

Fig. 5.

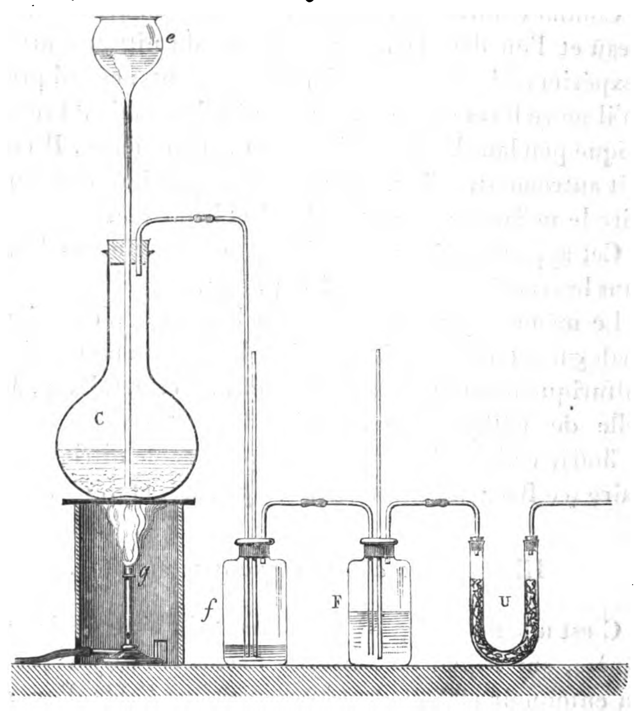
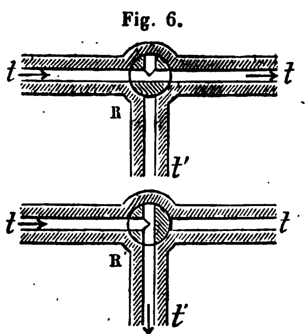


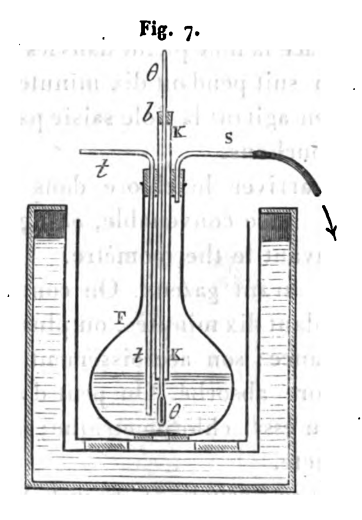
Fig. 6.



capacité égale à trois quarts de litre environ et munie d'un bouchon à trois trous.

L'un de ces trous est traversé par un tube à gaz *t*, des-

Fig. 7.



tiné à amener le chlore; le deuxième, par un tube abducteur *s*, relié avec d'autres tubes qui conduisent soigneusement l'excès de chlore, s'il y a lieu, en dehors du laboratoire; enfin le troisième trou reçoit un large tube, KK, immergé de quelques millimètres sous le liquide de la fiole et dans lequel flotte le thermomètre calorimétrique, légèrement fixé en *b* par un petit bouchon conique.

La fiole montée et pesée, on y place 500 à 600 centimètres d'une solution alcaline étendue (¹), puis on la pèse très-exactement, sur une balance capable de peser 1 kilogramme à $\frac{1}{2}$ milligramme près. Pendant cette pesée, les tubes *t* et *s* sont munis de petits obturateurs. On a soin, d'ailleurs, d'équilibrer la fiole à l'aide d'une fiole vide, du

(¹) Je rappellerai que cette liqueur, aussi bien que tous les vases et appareils, doit être placée dans la chambre qui sert aux mesures calorimétriques depuis au moins vingt-quatre heures, afin que tout le système se trouve dans un état voisin de l'équilibre calorifique.

même verre, de même volume et de même surface approximativement.

Cela fait, on place la fiole pleine dans les enceintes calorimétriques et l'on suit pendant dix minutes la marche du thermomètre θ, en agitant la fiole saisie par son col à l'aide d'une pince à bouchons.

On fait alors arriver le chlore dans la fiole pendant le temps que l'on juge convenable, *en agitant continuellement,* et en suivant le thermomètre.

On arrête le courant gazeux. On continue à suivre le thermomètre pendant dix minutes, ou plus, puis on reporte la fiole sur la balance : son accroissement de poids est égal au poids du chlore absorbé. On peut d'ailleurs, comme contrôle, faire un essai chlorométrique; mais la pesée directe est plus exacte.

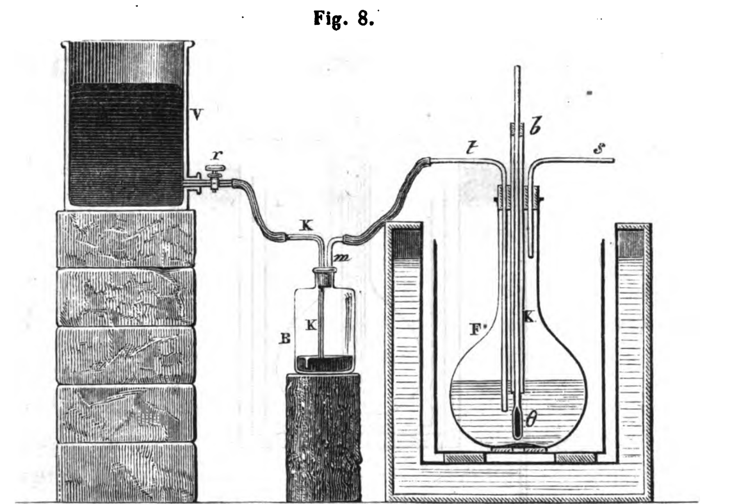
On trouve dans ce Recueil, 5e série, t. V, p. 322 et suivantes, les expériences faites à l'aide de cet appareil pour étudier la réaction du chlore sur l'eau, sur divers chlorures métalliques et sur les alcalis.

III. — *Gaz acétylène et permanganate de potasse.*

L'acétylène est contenu (*fig.* 8) dans un flacon B, d'où on l'expulse par un écoulement de mercure, comme dans l'appareil décrit pour la réaction entre le gaz bromhydrique et l'alcool. L'acétylène arrive dans une fiole F, pesée et semblable à celle qui vient d'être décrite pour l'absorption du chlore, mais dont le fond doit être très-mince. Cette fiole renferme une dissolution étendue de permanganate de potasse; on fait arriver l'acétylène, en agitant sans cesse, afin d'en déterminer l'absorption complète. Quand l'élévation de température du thermomètre est suffisante, on arrête l'écoulement gazeux. On continue à suivre la marche du thermomètre. Au bout de quelque temps, on pèse de nouveau la fiole; ce qui donne le poids de l'acétylène absorbé.

Mais il reste encore une opération à faire pour achever

Fig. 8.



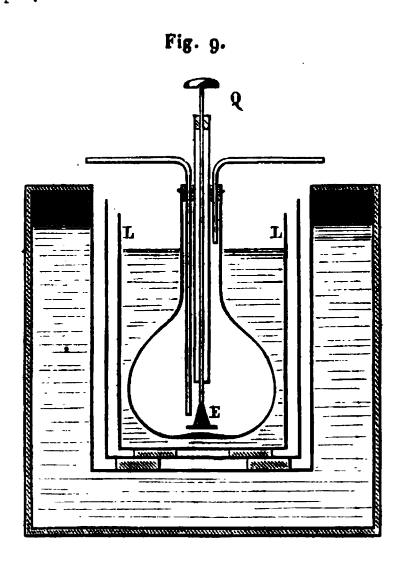
l'expérience, c'est de compléter la réduction du permanganate par un mélange d'acides oxalique et sulfurique étendus.

A cet effet, on place la fiole dans ce mélange fait à l'avance et renfermé dans un grand calorimètre LL, d'une capacité égale à 2 litres $\frac{1}{4}$ environ, et disposé avec ses enceintes (*fig.* 9).

Avant d'y mettre la fiole, on la refroidit extérieurement, à l'aide d'un filet d'eau froide, jusqu'à ce que la température de la dissolution qu'elle renferme soit identiquement la même que celle de la liqueur acide contenue en LL; ce qui peut se faire à l'aide de quelques tâtonnements. Cela réalisé, on essuie la fiole, on enlève les deux thermomètres calorimétriques (celui de la fiole et celui du grand calorimètre), on soulève le bouchon de la fiole, on place dans celle-ci l'écraseur en platine, E, que j'ai déjà décrit dans ce Recueil (5e série, t. V, p. 9); on en enlève la pomme Q,

on replace aussitôt le bouchon, en enfilant la tige de l'é-

Fig. 9.



craseur dans le large tube, à la place occupée précédemment par le thermomètre calorimétrique ; on replace alors la pomme sur la tige de l'écraseur. Puis, saisissant le col de la fiole avec une pince à bouchon et la soulevant un peu, on en brise complétement le fond et la panse, en s'aidant de l'écraseur E, et par des chocs consécutifs contre les parois du calorimètre; on en mélange ainsi les liquides avec la solution oxalico-sulfurique. Aussitôt le fond et la panse de la fiole brisés, on replace le thermomètre calorimétrique : la liqueur se décolore presque immédiatement et l'on effectue la mesure de la chaleur dégagée, comme à l'ordinaire.

Tel est l'appareil employé dans les expériences décrites au t. IX, p. 166, du présent Recueil.

RECHERCHES SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES CORPS MÉDIOCREMENT CONDUCTEURS ET LES PHÉNOMÈNES QUI L'ACCOMPAGNENT.

PAR M. TH. DU MONCEL.

DEUXIÈME PARTIE.

CONDUCTIBILITÉ DES CORPS MÉDIOCREMENT CONDUCTEURS.

I. — LOIS DE LA PROPAGATION DES COURANTS A TRAVERS LES CORPS MÉDIOCREMENT CONDUCTEURS.

Un point important, que j'ai dû éclaircir avant de m'occuper de la détermination des conductibilités des différents corps médiocrement conducteurs, a été de reconnaître si les lois d'Ohm étaient applicables aux transmissions à travers ces corps, du moins en ce qui concerne leur longueur et leur section. Les effets résultant de la pénétration lente de l'action électrique à travers la masse de ces sortes de conducteurs pouvaient m'en faire douter, et les effets de polarisation si énergiques qui se trouvent déterminés par le passage des courants à travers la plupart de ces corps devaient le plus souvent masquer ces lois, quand bien même elles eussent dû s'appliquer à ce cas de la transmission. Heureusement les corps ligneux chez lesquels les effets secondaires sont à leur minimum et qui permettent d'obtenir une certaine constance des courants qu'ils transmettent m'ont permis de faire à cet égard quelques recherches que je vais rapporter ici, quoique, à vrai dire, on ne doive regarder les résultats obtenus que comme très-approximatifs.

Pour arriver à des résultats d'une interprétation facile, j'ai fait construire quatre règles en chêne de 1^{m},20 de longueur sur 3 centimètres de largeur et 6 millimètres d'épais-

seur, dont j'ai étudié d'abord isolément la conductibilité par rapport à la longueur, en plaçant mes électrodes de platine, qui n'avaient alors que 6 centimètres carrés de surface chacune, aux extrémités, à la moitié, au quart et au huitième de leur longueur. Ces différentes règles, quoique appartenant à un même morceau de chêne, ont été loin de me donner les mêmes déviations, pas plus au moment où elles m'ont été remises par le menuisier qu'après avoir été séchées, et même être restées plusieurs jours au soleil dans un appartement sec. Voici les résultats que j'ai obtenus :

		Au moment de la remise par le menuisier.	Après avoir été séchées devant le feu.	Après 3 jours d'exposition dans un lieu sec.	Après 18 heures d'exposition à l'air.
		Règle n° 1.			
	m	o	o	o	o
Long. de	1,20	60	8	6,5	13
	0,60	70	11	7,3	16
	0,30	76	17,5	9	22,3
	0,15	80	24	11,5	32
		Règle n° 2.			
	1,20	61,3	9	6,5	12
	0,60	76	13	7,3	15,5
	0,30	83	24	10	23
	0,15	87	34	13	33
		Règle n° 3.			
	1,20	55	8	6,5	11
	0,60	73	12	7,5	14,5
	0,30	81	25	9,5	22,5
	0,15	85,5	38	13	31,5
		Règle n° 4.			
	1,20	76	13	6	11,5
	0,60	82,5	22	7,8	16,5
	0,30	85	35	10	23,5
	0,15	87,5	47	14	33,5

Moyennes.

	Au moment de la remise par le menuisier.	Après avoir été séchées devant le feu.	Après 3 jours d'exposition dans un lieu sec.	Après 18 heures d'exposition à l'air.
m	o	o	o	o
1,20	63,1	9,5	6,37	11,88
0,60	75,4	14,5	7,47	15,62
0,30	81,2	25,4	9,62	22,82
0,15	85,1	35,75	12,9	32,5

Si l'on calcule les résistances correspondant à ces diverses déviations, en partant de la méthode indiquée dans la première partie de ce Mémoire, p. 200, on trouve, en appliquant la formule (n° 2) aux moyennes des expériences de la première colonne qui fournissent les chiffres les plus élevés, les nombres suivants :

$$982348^{km}, \quad 513164^{km}, \quad 278572^{km}, \quad 161276^{km},$$

et si l'on y ajoute 739 kilomètres représentant la valeur $(g + r)$, on trouve les nombres

$$983087^{km}, \quad 513903^{km}, \quad 279311^{km}, \quad 162015^{km},$$

dont les rapports pris deux à deux, étant 1,91, 1,85, 1,72, montrent que la décroissance de l'intensité électrique avec la longueur de ces sortes de corps s'effectue d'une manière moins rapide que ne l'indique la théorie d'Ohm, puisque, d'après cette théorie, ces rapports devraient être égaux et représentés par 2. Ces rapports seraient plus rapprochés les uns des autres en considérant les chiffres des dernières expériences, mais ils seraient plus éloignés du rapport 2, qu'on devrait trouver, car leur valeur moyenne est 1,6. Nous expliquerons à l'instant les raisons de ces différences.

Pour reconnaître les lois de la croissance de l'intensité électrique à travers les bois dont la section augmente, j'ai superposé successivement mes quatre règles, d'abord deux

à deux, puis ensuite toutes ensemble; de cette manière, j'obtenais des règles de section double et de section quadruple. Les règles n° 2 et n° 3 ayant été reliées ensemble après les premières expériences, dont les résultats sont consignés dans la première colonne du tableau précédent, j'ai obtenu une déviation de 90 degrés, qui m'a empêché de continuer. Mais, après le séchage, cet accouplement m'a fourni une déviation de 12 degrés au moment des deuxièmes expériences, et de 7°,3 au moment des troisièmes. L'accouplement des règles n° 1 et n° 4 a fourni d'abord 13°,5, et au moment des troisièmes expériences, 8 degrés. Enfin, la réunion des quatre règles a donné une déviation de 22 degrés dans les deuxièmes expériences, et de 10 degrés seulement dans les troisièmes. Les quatrièmes expériences ont donné 14 degrés et 21°,3.

Si l'on calcule le rapport des intensités électriques correspondant aux déviations observées en partant des résistances opposées au courant, on trouve, en employant la même méthode que précédemment, que les intensités croissent aussi dans un rapport beaucoup plus lent que celui des sections, mais qui se maintient toujours proportionnel à lui-même à mesure que la section augmente. Ainsi le rapport des intensités fournies par une règle simple et deux règles superposées est, en prenant les chiffres des dernières expériences, 1,33, et celui qui est fourni par une règle simple et quatre règles superposées, 2,65. Théoriquement, on aurait dû trouver pour ces rapports 2 et 4. Il y a donc une cause qui, comme pour la loi des longueurs, fait varier la raison de la progression, et cette cause est vraisemblablement la résistance opposée à la transmission électrique dans le sens perpendiculaire à la ligne joignant les deux électrodes, laquelle augmente pour les parties intérieures de la masse ligneuse la résistance interpolaire, c'est-à-dire la résistance entre les deux électrodes. On conçoit, en effet, que, cette résistance étant la même

pour une petite longueur du conducteur que pour une grande, son action se fasse sentir davantage avec la petite longueur, et dès lors les rapports des conductibilités sont moins rapides. D'un autre côté, comme cette résistance augmente avec l'épaisseur du conducteur, on comprend que la diminution de résistance par suite de l'augmentation de masse se trouve par cela même un peu masquée.

On peut se convaincre de la vérité de cette explication en disposant l'expérience de manière que les plaques de communication soient de même surface que la section entière des règles superposées, et pour cela ces plaques doivent être serrées fortement aux extrémités des règles perpendiculairement à leur axe. Il convient alors d'en réduire la longueur.

En détachant des règles précédentes quatre morceaux de 8 centimètres de longueur sur 3 de largeur et 6 millimètres d'épaisseur chacun, et en les introduisant, réunis en faisceau dans le sens de leur longueur, entre les deux mâchoires d'un étau en bois garni de plaques d'ébonite et de coussins pouvant assurer une bonne pression des électrodes, je pouvais, par l'enlèvement successif à coups de marteau de deux ou trois de ces prismes, faire varier la section dans un rapport connu, sans changer les conditions de l'expérience. Or les moyennes des déviations fournies dans ces différents cas ont été : pour la section simple, 36°,1 ; pour la section double, 47°,6 ; pour la section triple, 59°,41 ; pour la section quadruple, 65°,06. Les résistances correspondant à ces déviations, y compris les 739 kilomètres représentant la résistance du galvanomètre et de la pile, étant

2859823^{km}, 1814090^{km}, 1128140^{km}, 862783^{km},

on trouve pour rapport des trois premières d'entre elles comparées à la dernière 1,30, 2,10 et 3,31. Pour que ces rapports fussent exactement conformes à la loi des sections,

ils auraient dû être 1,33, 2 et 4. Il n'y a donc de différence sensible que pour le dernier rapport, mais je crois qu'on peut l'attribuer à l'accroissement de la pression qui, au moment où l'on obtenait la déviation 36°, 1, était concentrée sur un seul prisme au lieu d'être répartie sur les quatre réunis, comme cela avait eu lieu lors de l'expérience qui avait fourni la déviation de 65°, 06. Comme la conductibilité des bois augmente dans d'assez grandes proportions avec la pression, il est probable que ce surcroît de pression sur la lame isolée a dû exagérer un peu la déviation correspondante.

L'influence de la grandeur des plaques de communication, ainsi que celle de leur position par rapport à la ligne interpolaire et par rapport au sens des fibres du bois, devait naturellement me préoccuper et être le complément de mes recherches. J'ai, en effet, entrepris à cet égard quelques expériences assez intéressantes dont je vais rapporter les résultats.

Pensant que je pourrais retrouver plus ou moins, dans mes expériences, les traces de la loi de proportionnalité des intensités aux racines carrées des surfaces des électrodes, loi qui se déduit du travail de MM. Kirchhoff et Smaasen sur la propagation électrique à travers l'espace, j'ai découpé dans une feuille de platine très-mince trois séries de plaques circulaires ayant 4, 16 et 64 centimètres carrés de surface. Avec ces plaques, les racines carrées des surfaces étaient doubles les unes des autres, et je devais, si ma supposition était vraie, trouver des rapports de résistance représentés par 2, en les comparant successivement deux à deux. Voici comment était disposée l'expérience :

Un bout de planche de chêne de 4 centimètres d'épaisseur sur 26^c, 5 de longueur et 12^c, 5 de largeur était appliqué par sa partie centrale sur l'une des électrodes, appuyée elle-même sur une plaque d'ébonite par l'intermédiaire d'un petit coussin en papier buvard, composé de quatre

doubles de papier. Au-dessus de cette planche et en correspondance avec l'électrode précédente était appliquée la seconde électrode, et, par-dessus elle, un second coussin de papier et une seconde plaque d'ébonite : le tout était placé entre les deux plateaux d'une presse de relieur en bois. Le levier de cette vis pouvait tourner devant un repère, afin que l'on pût être guidé sur le degré de la pression exercée sur les électrodes et la planche, condition indispensable en raison des variations énormes qu'entraînent pour la conductibilité des bois des pressions inégales. Quand le repère était placé à un point que je pouvais considérer comme voisin du maximum de serrage, je faisais passer mon courant à travers la planche et je notais les déviations fournies par mon galvanomètre avec les différents systèmes d'électrodes, toujours serrées au même degré et aux mêmes points contre la planche. Ces expériences, je dois le dire, sont très-délicates et très-minutieuses, et il m'a fallu les répéter plusieurs fois avant d'obtenir des chiffres concordants. Les moyennes des déviations obtenues ont été les suivantes :

1° Avec les électrodes de 4 centimètres carrés.			50°
2° Avec les électrodes de 16	»	»	66
3° Avec les électrodes de 64	»	»	78

Si l'on recherche, par la méthode que j'ai donnée, les résistances qui correspondent aux déviations précédentes, on trouve les nombres

$$1652611^{km},\quad 818297^{km},\quad 395868^{km},$$

qui, ajoutés à 739 kilomètres représentant $(g+r)$, deviennent

$$1653350^{km},\quad 819036^{km},\quad 396607^{km},$$

et donnent pour rapports, étant comparés deux à deux, 2,02 et 2,06, chiffres bien voisins et bien rapprochés de celui

qu'indique la théorie, et qui est 2. On peut donc en conclure que, dans la majeure partie des cas, les intensités électriques à travers les corps médiocrement conducteurs de la nature des bois *sont proportionnelles aux racines carrées des surfaces des plaques de communication*.

Dans les expériences qui précèdent, les intensités électriques sont assez considérables pour que la durée de la période variable de la propagation électrique soit insaisissable ou, du moins, ne puisse se distinguer au milieu des oscillations de l'aiguille qui précèdent son arrêt; mais, avec des intensités plus faibles, il n'en est pas de même. Ainsi, si l'on répète les expériences précédentes avec une faible pression, par exemple celle qui résulte de l'application d'un poids de 20 kilogrammes sur la plaque d'ébonite supérieure, on constate, avec les électrodes de 64 centimètres, les déviations suivantes : 12 degrés après la première minute, 13 degrés après la deuxième, 14 degrés après la troisième, 15 degrés après $3^m 38^s$, $14^\circ,5$ après la quatrième minute, et 14 degrés après la cinquième, point où elle est restée sensiblement stationnaire. Avec les électrodes de 16 centimètres, j'ai obtenu $7^\circ,5$ après la première minute, 8 degrés après la troisième, 9 degrés après la quatrième, $9^\circ,5$ après la cinquième et 9 degrés après la sixième. Il est probable que les actions que nous avons analysées dans le paragraphe consacré aux effets de la pression sur les corps médiocrement conducteurs doivent intervenir dans cette marche ascendante de l'intensité du courant et que l'affaissement successif de la masse ligneuse sous l'influence du poids qui la presse a pour résultat de repousser successivement à l'extérieur une grande partie de l'humidité qui a pénétré le bois; de sorte que, quand cette humidité est rejetée et que l'évaporation l'a absorbée dans une plus grande proportion que sa production, il doit s'ensuivre une diminution de l'intensité du courant.

Influence de la structure des corps médiocrement conducteurs sur l'intensité des courants qui les parcourent dans divers sens.

Les corps ligneux étant pourvus de fibres dirigées dans le sens de leur longueur, et ces fibres constituant des espèces de cloisons séparant différentes couches de tissu cellulaire, il était à supposer que les transmissions électriques faites dans le sens de ces fibres ou perpendiculairement à elles ne devaient pas fournir exactement les mêmes intensités. J'ai, en conséquence, entrepris à cet égard un certain nombre d'expériences, dont je vais indiquer les résultats.

Je ferai d'abord observer que ces expériences pouvaient être entreprises à deux points de vue différents. On pouvait mesurer la conductibilité d'un même morceau de bois *carré* coupé dans une planche, en posant les électrodes d'abord dans le sens des fibres du bois, et ensuite transversalement à ces fibres; mais on pouvait aussi découper dans un même tronc d'arbre une tranche dont la section pouvait être effectuée perpendiculairement à l'axe, et une autre tranche de même épaisseur dont la section pouvait être faite parallèlement à cet axe. Ces deux tranches étant taillées de mêmes dimensions pouvaient présenter une même masse à la conductibilité, et, en plaçant les électrodes sur les deux faces, le courant traversait le bois dans le sens des fibres quand celles-ci se présentaient en *bois debout*, et normalement à ces fibres quand elles se présentaient en *bois de fil*. Or l'expérience montre que les résultats sont diamétralement opposés dans ces deux genres d'épreuves.

Ainsi, ayant fait débiter dans un morceau de bois de chêne deux disques de 3 centimètres d'épaisseur et de 13 centimètres de diamètre, dont la surface était pour l'un parallèle aux fibres et pour l'autre perpendiculaire, j'ai obtenu en employant les électrodes de 16 centimètres

carrés de surface, dont nous avons parlé précédemment, les résultats suivants :

Disque en bois debout (fibres perpendicul. à la surface).	57°,33
Disque en bois de fil (fibres parallèles à la surface).....	68,07

Ces résultats sont les moyennes de six séries d'expériences successives et alternées, dont les indications ne variaient pas entre elles de plus de 1 degré. Ils montrent, par conséquent, que le courant traversant longitudinalement le bois dans le sens de ses fibres est conduit plus difficilement que quand il le traverse dans le sens transversal.

Mais, si l'on fait l'expérience en plaçant d'un même côté, sur le disque en bois de fil, les deux électrodes, et qu'on les dispose aux deux extrémités de deux diamètres perpendiculaires, dont l'un correspond en direction aux fibres du bois, on trouve des résultats tout autres. Ainsi, avec des électrodes de 3 centimètres carrés chacune, j'ai obtenu pour la direction parallèle aux fibres du bois une déviation de 39 degrés, et pour la direction perpendiculaire 24 degrés seulement. J'ai répété la même expérience avec deux prismes en bois de chêne, de 10 centimètres de longueur sur 2 centimètres dans les autres sens, qui avaient été débités de manière que leur longueur fût parallèle aux fibres du bois pour l'un et perpendiculaire pour l'autre; j'ai obtenu les mêmes effets. Ainsi le premier de ces prismes produisait une déviation de 13 degrés, l'autre une déviation de 9 degrés, et pourtant ils avaient été tous deux desséchés et humidifiés en même temps et dans des milieux homogènes.

Je crois que ces résultats, diamétralement opposés dans les deux séries d'expériences, sont la conséquence des effets de la pression exercée sur les électrodes. Dans les premières expériences, le bois se présentant debout entre les électrodes n'est guère susceptible de céder sous les efforts d'une pression ordinaire, même quand elle comporte toute la

force d'un homme, tandis que le bois se présentant sur fil se laisse plus facilement affaisser. Dans les expériences en question, la position du levier de la presse présentait près d'un quart de tour de différence, quand la pression maxima était développée. On comprend dès lors que la conductibilité devait être plus grande dans un cas que dans l'autre. D'ailleurs les effets mécaniques de cette pression s'exerçaient en sens inverse dans les deux cas, car avec le bois debout elle tendait à éloigner les fibres les unes des autres et à relâcher le tissu cellulaire entre ces fibres. Dans la seconde série d'expériences, la pression s'exerçant de la même manière dans les deux cas, puisque le bois se présentait toujours sur fil entre les deux électrodes, les différences que l'on pouvait constater dans l'intensité des courants transmis ne pouvaient provenir que de la position des couches fibreuses par rapport à la direction du courant.

Chez les minéraux, on retrouve bien quelques actions analogues, et l'on constate souvent que l'intensité électrique est plus grande quand le courant les traverse dans un certain sens que quand il les traverse dans un autre; il semble même quelquefois que ces différences aient un certain rapport avec la position de l'axe de cristallisation de ces substances. Mais ces effets se confondent si souvent avec ceux qui résultent des courants locaux, qu'il est bien difficile de les distinguer. Il n'y a guère que dans les minerais métalliques très-conducteurs qu'ils se révèlent d'une manière un peu nette.

II. — Conductibilité des corps médiocrement conducteurs.

Nous n'avons pas la prétention, dans ce Chapitre, de donner les chiffres des résistances des différents corps médiocrement conducteurs; ce travail ne présenterait

aucun renseignement utile, puisque cette résistance est essentiellement variable suivant les conditions hygrométriques de l'air, sa température et le degré de la pression exercée sur les électrodes. Nous n'indiquerons que les effets particuliers que ces corps présentent et les déviations galvanométriques que le courant qui les traverse peut fournir dans des conditions données. Quand ces conditions seront les mêmes pour différents corps expérimentés en même temps, on pourra juger de leur pouvoir conducteur en se rapportant aux résistances qui, dans le tableau que nous avons donné, page 200, dans la première partie de ce travail, correspondent aux déviations observées. Quand ces déviations sont faibles avec le galvanomètre dépourvu de sa dérivation, les résistances correspondantes sont énormes, et nous avons vu que, pour une déviation de 12 degrés, elles étaient représentées par 15 millions de kilomètres de fil télégraphique. Quand elles sont assez considérables pour nécessiter l'intervention de la dérivation, elles deviennent plus faciles à apprécier, et avec une dérivation de 100 mètres, cette même déviation de 12 degrés correspond à une résistance de 2048 kilomètres. Il faut évidemment pour ces sortes d'appréciations se contenter de mesures très-approximatives, et d'ailleurs la question ne prendrait aucun intérêt à avoir des indications plus exactes.

Conductibilité des corps ligneux et des substances d'une nature analogue.

Après avoir indiqué les causes qui font varier la conductibilité des corps ligneux et substances analogues, je vais m'occuper, à défaut d'indications précises sur leur résistance réelle, de leur pouvoir conducteur relatif. Les expériences de ce genre sont assez délicates, car il faut, pour qu'on puisse être bien fixé à cet égard, que les différents

échantillons à essayer soient expérimentés dans des conditions identiques, c'est-à-dire avec un même degré d'humidité de l'air et après avoir été préventivement dépouillés de toute l'humidité qu'ils pouvaient avoir emmagasinée. De plus, afin de suivre la marche de leur pouvoir hygrométrique, je devais expérimenter, après différents temps de séjour dans l'étuve et dans la caisse humide. Mes recherches ont porté sur une vingtaine de bois différents, qui m'ont donné les résultats suivants :

Bois.	Au moment de la remise par le menuisier.	Après 2 heures de séjour dans l'étuve.	Après 2 heures de séjour dans la caisse humide.	Après 5 heures de séjour dans la caisse humide.	Après un nouveau passage de 2 heures à l'étuve et un séjour de 15 heures dans la caisse.
Tilleul	87°	0°	10°	24°	43°
Ébène	86	0	75	80	14
Pommier	86	4 puis 0°	3	3	10
Châtaignier	85	5 puis 0°	9	12,5	48
Peuplier	85	0	27	44	17
Cytise	79	0	10	16	8
Buis commun	76	5 puis 0°	22	35	17
Calcédra	71	0	23	37,5	14
Sapin rouge	62	0	12	20	18
Platane	56	5 puis 0°	6	10	11
Acacia	55	0	14	18,5	10
Cèdre de Virginie	51	5 puis 0°	6	7	9
Saule	50	5 puis 0°	10	21	15
Orme	48	0	9	13	35
If	46	4 puis 0°	8	9	10
Noyer	45	4 puis 0°	9	12	15
Hêtre	38	0	7,5	10,5	30
Sapin blanc	32	5 puis 0°	8	11	25
Chêne ordinaire	32	5 puis 0°	3	3	9

Il est clair que ce sont les chiffres de la dernière colonne

de ce tableau qui permettent de se rendre compte du pouvoir hygrométrique de ces différents bois et de leur vitesse d'absorption de l'humidité; mais ceux de la troisième colonne montrent la difficulté, plus ou moins grande, qu'ils rencontrent pour perdre cette humidité; et ceux de la quatrième indiquent dans quelle proportion ils la gagnent quand ils ne sont pas complétement desséchés.

En comparant ces différents chiffres entre eux, on voit, comme nous l'avons déjà fait observer dans la première partie de ce travail, que les bois durs, comme l'ébène, le buis, le calcédra, abandonnent plus difficilement que les bois mous l'humidité qu'ils ont emmagasinée de longue date, et que cette humidité, après un premier séchage superficiel, reparaît au bout d'un certain temps. En revanche, quand ils sont complétement desséchés, ils absorbent plus lentement que les bois mous l'humidité de l'air ambiant. Mais, comme cette absorption est continue, malgré les variations d'humidité qui s'opèrent à leur surface, ils peuvent au bout d'un long espace de temps s'imprégner d'une assez grande quantité d'humidité, et la conserver indéfiniment même dans un endroit sec. C'est ce qui est arrivé au bois d'ébène expérimenté, lequel, étant depuis plus de quarante ans enfermé dans une armoire, a pu fournir au début une déviation de 86 degrés, et une autre de 75 degrés après un séjour de deux heures dans l'étuve, alors même que dans les premiers moments (au sortir de cette étuve), et par suite du dessèchement de sa surface, aucune déviation n'était produite. Les bois mous, au contraire, comme le tilleul, le châtaignier, l'orme, le hêtre, le sapin blanc, le peuplier, absorbent et perdent très-vite l'humidité; ce qui les ferait supposer, après avoir été complétement desséchés et ensuite exposés à une grande humidité, plus conducteurs que les bois durs. Mais, en somme, ils le sont moins, et ce sont eux qui peuvent être le plus avantageusement employés comme hygromètres.

Cette différence d'effets des bois mous et des bois durs m'a engagé à étendre mes recherches à d'autres bois durs, tels que le gaïac, le palissandre, le bois de fer de Chine, l'acajou et certains produits d'origine animale, tels que l'ivoire, la corne, l'os, l'écaille, etc. Au moment où ils m'ont été livrés, ces corps m'ont donné les déviations suivantes :

Bois de fer de Chine.	66°
Gaïac.	63,5
Palissandre.	16
Acajou.	8
Corne façonnée.	72
Ivoire façonné.	50
Os.	10
Écaille.	0

Après un passage à l'étuve, ces déviations sont toujours devenues nulles, et quinze heures de séjour dans la caisse humide n'ont pu leur faire atteindre que 7 degrés pour le gaïac, 10 degrés pour le palissandre, 8 degrés pour l'acajou, 5°,5 pour l'ivoire. Les autres échantillons n'ont pas subi ces dernières épreuves. Ces effets sont, comme on le voit, un peu différents de ceux constatés précédemment, du moins pour le gaïac, le palissandre et l'ivoire qui, au bout de quelques jours, sont devenus pour ainsi dire isolants. Cela provenait, ainsi que je l'ai déjà dit dans la première partie de ce travail, de l'écoulement de certains sucs huileux et résineux qui, en se figeant à l'orifice des pores de ces corps, les avaient obstrués et rendus impénétrables à l'humidité. Le gaïac, après le passage à l'étuve, était entouré d'une gaîne assez épaisse de résine ayant l'odeur du benjoin; il avait en même temps changé de couleur et diminué sensiblement de volume; le palissandre s'était un peu humidifié avec cette espèce d'huile essentielle qui envahit ses pores, même à travers le vernis, et l'ivoire, de blanc qu'il était,

avait pris une couleur brune très-prononcée, en devenant très-cassant et avait laissé suinter une sorte de liquide brunâtre qui en se figeant l'avait rendu presque isolant. C'est sans doute à ce liquide que les vieux ivoires doivent la teinte brunâtre que leur donne le temps. Quant à l'écaille, il devait être isolant, puisque, comme l'ébonite et la gutta-percha, il avait dû être en quelque sorte ramolli et comprimé lors de son emploi dans les arts, préparations qui, en le plaçant dans les conditions des corps fondus, en faisaient des espèces de mixtures solidifiées non poreuses.

Il était intéressant de voir quelle part pouvait revenir au dépôt de la rosée sur la surface de ces différents corps, et j'ai dû entreprendre à cet égard quelques expériences; mais, comme les bois sont toujours plus ou moins spongieux, j'ai dû avoir recours à des substances isolantes.

J'ai, en conséquence, exposé en plein air et sur des supports isolants des plaques de porcelaine, de verre, d'ébonite, de résine, de gutta-percha et même de papier. Les expériences ont commencé à 9 heures du soir, par une belle nuit d'été et avec une humidité représentée par 45 degrés de l'hygromètre à cheveu, et les plaques sont restées exposées toute la nuit à l'air, dont l'humidité a passé successivement par 45, 48, 39 et 30 degrés. A minuit, j'ai fait une première série d'expériences pour mesurer les pouvoirs conducteurs, à l'aide de deux larges électrodes de papier d'étain que je plaçais à 6 centimètres l'une de l'autre sur la surface extérieure de chacune de ces plaques, et que je faisais communiquer successivement avec mon galvanomètre. Je n'ai obtenu aucun résultat, sauf avec le papier, qui était détendu par l'humidité et qui fournissait une déviation de 28 degrés. Le lendemain, à 8 heures du matin, j'ai pu constater les déviations suivantes :

Feuille de papier tendue..........	22°
Feuille de verre à vitre............	8

Plaque de porcelaine vernie..........	6°
Gâteau de résine..................	5
Plaque de gutta-percha.............	5,5
Plaque d'ébonite..................	5

Ces chiffres montrent la faible part que prend la condensation de l'humidité à la surface des corps, du moins quand elle ne se résout pas en gouttelettes liquides, ce qui était le cas de toutes mes expériences. Quand, au contraire, une véritable condensation se produit, comme dans les temps de brouillards ou de rosée de l'automne, les déviations deviennent considérables et à peu près les mêmes pour tous les corps.

Après avoir étudié la manière dont se comporte la conductibilité des bois, suivant l'état plus ou moins hygrométrique de l'air et suivant leur nature, il me restait à examiner la manière dont on pourrait les rendre isolants, et cette question ne laissait pas que d'être d'un certain intérêt pratique; car le seul isolant non fragile qu'on ait trouvé jusqu'à présent pour la construction des instruments électriques est l'ébonite, et cette substance, outre son prix très-élevé, a l'inconvénient d'être sujette, à la longue, à des efflorescences sulfureuses.

On a vu précédemment que la chaleur pouvait rendre le gaïac et l'ivoire relativement isolants, par suite de l'obstruction de leurs pores par les liquides isolants qu'ils avaient laissé suinter et qui s'étaient solidifiés à leur surface; on a vu également que les corps susceptibles d'être fondus et comprimés perdaient également par la disparition de leurs pores leur pouvoir conducteur. L'un des exemples les plus curieux de cette double action est celui que présentent les bois durcis de M. Latry, qui sont composés avec de la sciure de bois dur agglomérée avec du sang de bœuf et soumise à une compression considérable sous l'influence d'une forte chaleur. Dans de pareilles

conditions, ces bois sont en quelque sorte minéralisés, ils forment une masse compacte et tenace dépourvue de pores et qui constitue un aussi bon isolateur que l'ébonite, du moins pour les courants voltaïques. Un morceau de bois de ce genre, que M. Latry a eu l'obligeance de m'envoyer, n'a fourni aucune déviation à mon galvanomètre après un séjour de trente-huit heures dans ma caisse humide, et pourtant sa surface était recouverte d'une buée très-épaisse que j'ai dû essuyer avec soin avant de faire l'expérience. Cette propriété qui n'avait pas été constatée avant moi, rend ce bois très-précieux pour les appareils de précision, et je ne doute pas qu'on puisse le substituer dans beaucoup de cas à l'ébonite. Au bout de six jours de séjour dans une cave très-humide, il n'avait encore fourni aucune déviation sur mon galvanomètre.

D'après ces résultats, il était à supposer qu'en injectant dans les corps ligneux des substances isolantes liquides, susceptibles de se solidifier, il serait possible de les rendre isolants.

Dans cette croyance, M. Niaudet-Bréguet m'a envoyé plusieurs échantillons de bois injectés à la paraffine; mais comme, avec des bois incomplétement desséchés, l'humidité emprisonnée intérieurement pouvait ressortir à la longue et repousser la paraffine, en leur donnant une conductibilité relative, j'ai prié M. Niaudet de m'envoyer deux séries de bois paraffinés, l'une préparée après un passage à l'étuve, l'autre n'ayant pas subi cette opération préalable.

Quand les échantillons de bois m'ont été remis, ils ne présentaient aucune trace de conductibilité, sauf l'un des échantillons d'acajou qui fournissait une déviation de 12 degrés. Après vingt-deux heures de séjour dans ma cave humide, je les ai essayés de nouveau en ayant soin de les bien essuyer avant l'expérience, et j'ai reconnu que les bois paraffinés après un passage à l'étuve étaient de-

venus beaucoup moins conducteurs que les autres, comme le montrent les tableaux que je donne plus loin; toutefois ces résultats étaient loin d'être décisifs et, pour étudier l'influence de l'action prolongée de l'air sec et de l'air humide sur ces bois, je les ai exposés pendant dix jours dans une chambre sèche, au soleil, et pendant dix autres jours dans une cave très-humide. J'ai reconnu qu'après avoir perdu complétement leur conductibilité par le dessèchement, ces bois, malgré leur paraffinage, subissaient d'une manière très-sensible l'influence de l'humidité de l'air.

Enfin, voulant m'assurer si un dessèchement complet et un paraffinage effectué au sortir de l'étuve produiraient un meilleur résultat, j'ai fait passer pendant deux heures à l'étuve la série des bois qui m'avaient donné dans l'origine les plus fortes déviations, et, après les avoir trempés dans de la paraffine fondue, d'abord pendant une demi-heure, puis pendant trois heures, en ayant soin de les laisser refroidir dans la paraffine, j'ai pu constater, après des séjours de trente-huit heures dans la caisse humide et de six jours dans la cave, les résultats consignés dans les deux dernières colonnes du second tableau ci-dessous, résultats aussi satisfaisants que possible, puisque les déviations observées se rencontrent souvent avec l'ébonite placée dans les mêmes conditions d'humidité que ces bois.

On remarquera qu'en procédant ainsi les différents échantillons étaient tous recouverts d'une couche de paraffine solidifiée, et cette couche avait dû être raclée soigneusement avant les expériences; puis j'avais passé au papier de verre ces différents échantillons qui avaient pris un beau poli et avaient changé de couleur. Dans ces conditions, le paraffinage rend les bois plus beaux d'aspect, et en même temps diminue beaucoup le travail qu'ils subissent sous l'influence des variations de l'humidité de l'air ambiant.

Tableau I. — *Bois paraffinés après un passage préalable à l'étuve.*

	Après 12^h de séjour dans la caisse humide.	Après 10 jours de repos dans une chambre sèche.	Après 10 jours de séjour dans une cave humide.
Peuplier	16°	2°	55°
Acajou	10	0	65
Hêtre	8	2	58
Tilleul	8	2	70
Charme	8	0	40
Frêne	6	0	56
Poirier	6	0	43
Sapin blanc	6	0	39
Noyer	2	0	52
Chêne	0	0	26

Tableau II. — *Bois paraffinés sans passage préalable à l'étuve.*

	Après 12^h de séjour dans la caisse humide.	Après 10 jours de repos dans une chambre sèche.	Après un passage de 2^h à l'étuve et 36^h de séjour dans la caisse humide.	Après un nouveau passage à l'étuve, un nouveau paraffinage et 36^h de séjour dans la caisse humide.	Après un nouveau paraffinage et un séjour de six jours dans la cave humide.
Acajou	35°	24°	24°	8°	3°
Tilleul	22	0	35	6,5	3
Frêne	22	6	27	13	5,5
Peuplier	18	4	21	10	1,5
Hêtre	18	3	25	1,3	0,5
Poirier	16	3	21	6	1
Charme	10	0	17	1,3	0,5
Noyer	9	0	8,5	1,3	0,5
Sapin blanc	9	0	0	2	1,5
Chêne	5	3	5,5	1	0,5

J'ai voulu, à la suite de ces premières recherches, étudier l'influence produite par la pénétration d'autres liquides isolants et par le vernissage. J'ai commencé par faire tremper pendant trois heures mon échantillon de peuplier non paraffiné dans une solution de gomme laque et d'alcool. Cet échantillon, après avoir été séché, a été mis dans la cave pendant quatre jours, et a produit une déviation de 69 degrés quand on l'a essayé. Il ne donnait primitivement que 2 degrés. Mon échantillon de bois d'acajou, qui ne me donnait qu'une déviation de 1 degré, ayant été couvert d'une couche de vernis au pinceau et mis dans la cave pendant trois jours, n'a fourni qu'une déviation de 0°,5; alors qu'un échantillon semblable non vernis donnait 11 degrés. Le vernis au tampon augmente peu l'isolation des bois, du moins quand il est ancien, car une petite planchette d'acajou vernie et gardée depuis longtemps dans un appartement sec fournissait une déviation de 9 degrés.

Conductibilité des minéraux.

Les minéraux, comme on l'a vu dans la première partie de ce travail, sont les corps médiocrement conducteurs qui fournissent les effets les plus curieux et les plus importants, tant au point de vue de la conductibilité qu'à celui des phénomènes secondaires, résultant du courant qui les traverse. Ayant déjà traité d'une manière assez complète ce dernier côté de la question, nous ne nous occuperons ici que de la conductibilité.

Les minéraux peuvent être rangés, par rapport à leur pouvoir conducteur, en cinq catégories : 1° les minéraux poreux; 2° les minéraux constitués par des pierres dures non hydratées; 3° les minéraux constitués par des pierres dures hydratées; 4° les minerais métalliques purs; 5° les minerais métalliques alliés à des substances minérales non métallifères. Toutefois, au point de vue sous lequel nous

avons envisagé la question, nous répartirons ces différents corps en trois catégories seulement, qui comprendront : la première, *les minéraux poreux et les pierres tendres*; la seconde, *les pierres dures*; la troisième, *les minerais métalliques*.

Première catégorie. — La conductibilité des minéraux de la première catégorie, parmi lesquels nous rangerons les pierres calcaires, les grès, les schistes, en un mot toutes les pierres communes employées pour la maçonnerie, est purement électrolytique et en rapport avec la quantité plus ou moins grande d'humidité qu'elles ont absorbée ; elle varie, par conséquent, avec l'humidité de l'air, et, comme ces sortes de pierres ne contiennent pas de l'eau à l'état d'hydrate, dans leur composition chimique, leur pouvoir conducteur est bien vite épuisé, et les courants électriques qui les traversent s'affaiblissent promptement et dans une grande proportion. On pourra s'en faire une idée par l'expérience suivante, faite avec un prisme en pierre de Caen de 10 centimètres de longueur sur 2 centimètres de largeur et 1 centimètre d'épaisseur, qui, ayant donné au début une déviation de 67 degrés, n'en a plus fourni qu'une de 30 degrés au bout de dix minutes de fermeture du circuit. Resté ouvert pendant dix autres minutes, ce courant n'a pas repris sa force, et la première déviation alors obtenue a été 30 degrés, puis, au bout de dix minutes, elle est tombé à 22 degrés. Un repos d'une demi-heure a permis, il est vrai, à cette déviation de remonter à 40 degrés, et à 44 au bout d'une heure; mais une fermeture du circuit de trois heures l'a réduite à 16 degrés, et dix heures de repos sans toucher aux électrodes n'ont pu la ramener plus loin que 50 degrés. Dans ces conditions, il a suffi d'une fermeture du courant de dix minutes pour la faire tomber à 18 degrés. Mais, aussitôt que les électrodes ont été enlevées essuyées et replacées en sens inverse, on a obtenu immédiatement une dérivation de 85 degrés, qui ne s'est abaissée

qu'à 77 degrés au bout de dix minutes, en donnant lieu à un courant de polarisation seulement de 12 degrés.

Avec certaines pierres à repasser, un peu calcaires, comme la pierre à repasser d'Amérique, on observe des effets encore plus marqués, car on arrive, avec une humidité de la pierre, peu intense, à empêcher complétement le courant de passer après un certain temps de fermeture du circuit, et, pour qu'il puisse manifester sa présence, on est obligé de déplacer et d'essuyer les électrodes. J'ai pu arriver à éteindre et à ranimer ainsi le courant à travers cette pierre à neuf reprises différentes, en provoquant les déviations indiquées ci-dessous.

Pour un sens du courant.

				Courants de polarisation		
	Début.	5m après.	10m après.	Début.	1m après.	10m après
I	+13°	+10°	+9°	−38°	−10°	0°
III	0	0	0	0	0	0
			Les électrodes étant déplacées.			
IV	+28	+13	+11	−65	−32	0
V	0	0	0	0	0	0
			Les électrodes étant de nouveau déplacées.			
VI	+27	+15	+13	−80	−27	0
VII	0	0	0	0	0	0
			Les électrodes étant de nouveau déplacées.			
VIII	+19	+9	+6	−38	−15	0
IX	0	0	0	0	0	0
			Les électrodes étant de nouveau déplacées.			
X	+14	+8	+6	−34	−10	0

Pour le sens opposé.

	Début.	5m après.	10m après.	Courant de polarisation. Début.	1m après.	5m après.
	°	°	°	°	°	°
II..........	−10	−11	−12	+53	+15	0
XI.........	−15	− 9	− 6	+13	0	0
XII........	0	0	0	0	0	0
	Les électrodes étant déplacées.					
XIII.......	−17	−23	−19	+69	+13	0
XIV......	−11	−10	− 9	+47	+11	0
XV........	0	0	0	0	0	0
	Les électrodes étant déplacées.					
XVI.......	− 9	0	0	+24	+10	0
XVII.......	0	0	0	0	0	0
	Les électrodes étant déplacées.					
XVIII......	−14	−18	−17	+58	+11	0
XIX.......	0	0	0	0	0	0
	Les électrodes étant déplacées.					
XX........	−19	−20	−19	+54	+ 8	0

Les chiffres romains dans ces tableaux indiquent l'ordre des expériences, et comme chaque expérience n'a été commencée que quand les effets de polarisation ont été complétement annulés, on peut conclure, quand on voit des zéros aux expériences qui en suivent d'autres, qu'ayant répété l'expérience précédente après l'extinction du courant de polarisation qui en était résulté, on n'a obtenu aucune déviation.

Ces résultats montrent que les effets de polarisation produits aux électrodes agissent puissamment dans la réduction de l'intensité du courant qui traverse ces sortes de pierres.

La conductibilité des minéraux poreux se comporte du reste comme celle des bois mous, et la chaleur, en dessé-

chant ces corps, leur enlève en peu d'instants leur pouvoir conducteur. De plus, comme l'humidité de l'air les pénètre facilement, ils subissent les effets des variations hygrométriques atmosphériques plus promptement que les pierres dures. On peut en juger par les chiffres suivants obtenus avec le prisme en pierre calcaire de Caen exposé à l'air :

	Temps.	9h matin.	Midi.	3h soir.	6h soir.	9h soir.	Minuit.
Le 16 sept. 1874,	serein..	90°	86°	10°	11°	58°	69°
Le 17 »	couvert.	90	55	22	27	35	52
Le 18 »	»	90	58	34	45	66	75

Des différentes pierres appartenant à la catégorie dont nous parlons en ce moment, les schistes durs, surtout ceux que l'on emploie comme pierres à repasser, sont les moins conducteurs. En en faisant un hygromètre, on n'a obtenu que les déviations suivantes :

	Temps.	9h matin.	midi.	3h soir.	6h soir.	9h soir.	Minuit.
Le 21 sept. 1874,	couvert.	37°	7°	1,5°	1,5°	4°	9°
Le 22 »	clair...	19	9	0	1	2	5

Les ardoises ordinaires sont plus hygrométriques.

Les pierres factices, les ciments et les poteries se rapportent, comme conductibilité, aux pierres dont nous venons de parler; il en est peu, si elles ne sont pas vernies ou vitrifiées par la cuisson, qui soient isolantes, et, en général, elles le sont d'autant plus qu'elles ont été plus cuites; ainsi les tuiles seront moins conductrices que les briques, parce que, étant moins épaisses, la chaleur les a mieux pénétrées. Voici, du reste, quelques chiffres qui pourront donner une idée de la conductibilité relative de quelques échantillons de ces différentes sortes de pierres. Ces échantillons avaient été préalablement passés à l'étuve, puis, mis à la cave pendant deux jours; et, au sortir de l'étuve, ils ne fournissaient aucune dérivation.

Pierre de Caen	90°
Ciment de Portland	90
Tuile d'Argences	74
Ardoise d'Angers	55
Ciment anglais	44
Porcelaine dégourdie	28
Granite	17
Grès rouge de May	14
Carreau de Maubeuge	12
Schiste de pierre à repasser	8
Porcelaine assez cuite	7
Porcelaine très-cuite	1,5

Il est rare qu'on retrouve avec ces sortes de minéraux les mêmes déviations quand on renverse le sens du courant, même quand on attend que les courants de polarisation se soient évanouis. Ces derniers courants ne sont pas généralement très-intenses et ne dépassent guère 12 degrés pour une électrisation de dix minutes.

Deuxième catégorie. — Les minéraux représentés par les pierres dures non cristallisées peuvent être plus ou moins conducteurs, suivant leur état poreux et surtout suivant qu'ils sont plus ou moins hydratés. Généralement les pierres siliceuses qui ont pour origine les eaux de Geyser et qui renferment une certaine quantité d'eau dans leur composition chimique, sont plus ou moins conductrices, tandis que les pierres dures carbonatées, telles que la malachite et l'azurite, sont plus ou moins isolantes. Les minéraux d'origine volcanique, quand ils ne sont pas mouillés, tels que le porphyre, le granite, sont également très-peu conducteurs. Cependant un séjour prolongé dans une cave humide donne toujours à tous ces corps une certaine conductibilité. Voici, du reste, quelques chiffres qui peuvent donner une idée de ces conductibilités. Ils résultent d'expériences faites le même jour, par un temps d'été, et après un séjour de plusieurs mois, dans une armoire sèche, des minéraux essayés.

Minéraux essayés (¹).	Courant principal		Courant de polarisation		Courant principal renversé		Courant de polarisation	
	au début.	10 minutes après.	au début.	Durée.	au début.	10 minutes après.	au début.	Durée.
1. Silex d'Hérouville avec dérivation de 4 kilomètres........	(90°-70°)	75°	(90°-88°)	33m	(85°-66°)	73°	(90°-87°)	5h
2. Silicate de nickel (garniérite) avec dériv. de 4 kilomètres.	(41-33)	32	(90-55)	30	(20-12)	26	(90-48)	»
3. Silicate de cuivre ou chrysocolle avec dériv. de 64 kilomètres.	(89-63)	76	(90-81)	1h	»	»	»	»
4. Silex jaune jaspé, sans dériv.	(90-81)	86	(56-24)	12m	(90-74)	78	(32-13)	4m
5. Quartz résinite, id.	(60-40)	46	(16-14)	5	(64-60)	39	(12- 9)	5
6. Agate calcédoine, id.	(43-27)	40	0	0	(42-16)	29	0	0
7. Agate sardoine, id.	(47-31)	33	0	0	(57-31)	27	0	0
8. Agate striée, id.	(23-19)	17	0	0	(25-20)	13	0	0
9. Silex de pierre à fusil, id.	(31-20)	13	0	0	(29-18)	12	0	0
10. Onyx rouge de Chine, id.	(26-17)	13	0	0	(26-17)	13	0	0
11. Serpentine, id.	(25-16)	10	0	0	(20-14)	11	0	0
12 *Lapis-lazzuli*, id.	(29-13)	11	0	0	(21-11)	10	0	0
13. Marbre vert, id.	(58-36)	30	(4-0)	4s	(58-35)	21	0	0
14. Porphyre vert, id.	(10- 6)	4	0	0	»	»	»	»

(¹) Nous avons donné, dans la première partie de ce travail, la composition chimique du silex d'Hérouville. Celle de la garniérite est : silice, 38; peroxyde de fer, 7; protoxyde de nickel, 18; magnésie, 15; eau, 22. Celle de la chrysocolle est : silice, 34,18; oxyde de cuivre, 45,31; eau, 20,81. Celle de la serpentine est : silice, 43,51; magnésie, 43,78; eau, 12,71. Celle de la plupart des agates, silex, onyx, quartz, est : silicium, 46,67; oxygène, 53,33, plus certains oxydes métalliques et quelquefois une certaine quantité d'eau comme dans le quartz résinite et l'opale. Enfin le *lapis-lazzuli*, qui est loin d'être homogène, se compose de silice, d'alumine, de soude avec de petites quantités de soufre et autres substances.

Un certain nombre de minéraux, qui ne figurent pas dans le tableau précédent, parce qu'ils n'avaient fourni *aucune déviation* au moment où ces expériences ont été faites, ont révélé leur pouvoir conducteur après trente heures de séjour dans une cave humide, et ont fourni les déviations suivantes :

	Au début.	5m après.	10m après.	Courant renversé au début.	5m après.	10m après.
Jaspe vert foncé.	(55°-30°)	21°	19°	(51°-29°)	18°,5	16°
Granite.	(35-25)	18	15,5	(25-13)	10	9
Jaspe brun. . . .	(19-13)	12	13	(22-13)	11,2	11,5
Schiste dur. . . .	(15-10)	9	9	(10- 8)	7	7
Agate jaune. . . .	(10- 8)	8	8	(14-10)	11	14
Porphyre.	(10- 8)	6,5	6,5	(11- 8)	6,5	6,5

La malachite, l'agate noire (baignée) et un certain jaspe n'avaient pas encore pris, après cette épreuve, de conductibilité ; mais, après un séjour plus long, ils ont fini par fournir de légères déviations.

Lès feldspath, la labradorite et l'orthose verte ou pierre des amazones, qui sont des silicates anhydres, représentent les minéraux les moins conducteurs.

Comme on le voit par les tableaux qui précèdent, ce sont les silicates hydratés qui sont de beaucoup les plus conducteurs puisqu'ils ont nécessité une dérivation galvanométrique de 4 kilomètres pour les deux premiers minéraux du premier tableau, et une dérivation de 64 kilomètres pour la troisième pierre. En comparant les chiffres des déviations fournies par ces pierres avec les deux sens du courant, on voit que les inversions de celui-ci ont eu pour effet de diminuer, surtout au commencement, leur intensité, qui s'est augmentée ensuite dans une proportion d'autant plus grande que les effets de polarisation ont été moins complétement annulés. C'est ce qui est arrivé,

par exemple, pour la garniérite, dont le premier courant de polarisation, n'étant pas encore complétement annulé au bout d'une demi-heure, a permis au courant inverse qui l'a suivi, après cette période de temps, de passer de 22 à 26 degrés en dix minutes. Le silex d'Hérouville, dont le courant de polarisation avait été au commencement moins persistant, a fourni un moins grand écart entre ces accroissements. Ces faits sont, du reste, conformes à la théorie que nous en avons donnée dans la première Partie de ce travail.

Les tableaux précédents montrent encore que, conformément à ce que nous avons dit dans la première Partie de ce travail, les variations que subit l'intensité du courant à travers les pierres dures sont très-différentes suivant leur nature. Pour un certain nombre, cette intensité va en augmentant avec la durée de la fermeture du circuit, tandis que, pour d'autres, elle va en diminuant; quelquefois même, comme cela a lieu avec le quartz résinite et l'agate sardoine, elle va en augmentant pour un certain sens du courant, et va en diminuant pour l'autre sens. Enfin il est de ces pierres pour lesquelles l'affaiblissement du courant, après s'être effectué pendant un certain temps, se trouve suivi d'un renforcement ou d'un état de stagnation plus ou moins complet. Dans les tableaux qui précèdent, on ne peut suivre ces différentes phases de l'intensité du courant, parce que les observations ont été arrêtées trop tôt; mais on pourra s'en faire une idée par le tableau suivant, qui résulte d'expériences faites pendant une heure pour chaque pierre.

	Au début.	5 minutes après.	10 minutes après.	1 heure après.
Agate sardoine	(38°-26°)	20°	21°,5	33°
» avec courant renversé.	(60-36)	31	26	26
Agate striée............	(20-16)	14	13,5	14
» avec courant renversé.	(27-17)	13	12	11

	Au début.	5 minutes après.	10 minutes après.	1 heure après.
Onyx rouge de Chine....	(21°-15°)	13°,5	12°,5	12°,5
» avec courant renversé.	(20-15)	12	11,5	11
Serpentine verte........	(19-13)	10,5	10	10
» avec courant renversé.	(18-13)	11,5	11	11
Silex de pierre à fusil....	(22-15)	14	14	16

Ces pierres n'ont donné lieu à aucun courant de polarisation appréciable, même après une heure de fermeture de circuit, et pour le silex de pierre à fusil, l'expérience a été poussée jusqu'à treize heures; cependant l'agate sardoine, après une fermeture de courant réitérée de une heure et demie, a fini par révéler un courant de polarisation de 10 degrés qui a duré huit minutes. L'agate calcédoine, qui ne fournissait aucun courant de polarisation au bout de dix minutes, en déterminait un de 12 degrés, après une fermeture du circuit d'une demi-heure; il est vrai que, dans ce dernier cas, l'intensité du courant polarisateur se trouvait alors plus que doublée, car elle avait passé de 18 degrés à 49 degrés. Avec l'agate sardoine, cette intensité avait passé de 26 degrés à 34 degrés. On voit par là que, conformément à ce que j'avais déjà dit à ce sujet, les pierres qui, au bout d'un temps plus ou moins long, finissent par déterminer un accroissement d'intensité du courant, fût-ce même pour un seul sens de ce courant, peuvent engendrer des effets de polarisation, alors que celles qui entraînent un affaiblissement du courant ou un état de stagnation persistant n'en déterminent aucun. Nous en avons expliqué les raisons.

Troisième catégorie. — Les minerais métalliques peuvent se répartir, au point de vue de leur pouvoir conducteur, en trois groupes très-distincts qui ont des caractères essentiellement différents: 1° les minerais qui n'ont qu'une conductibilité métallique très-prononcée; 2° les mine-

rais qui, ne possédant que cette sorte de conductibilité, sont néanmoins excessivement résistants; 3° les minerais qui, en outre de leur conductibilité métallique, alors assez médiocre, possèdent une conductibilité électrolytique plus ou moins développée.

Les types principaux des minerais appartenant au premier groupe sont les pyrites de fer (sulfures de fer), la galène (sulfure de plomb), la plombagine (carbure de fer et de silice), les sulfures de nickel, de cobalt, de bismuth, d'argent, de cuivre, la phillipsite (sulfure de cuivre et de fer), l'illménite (fer titané), le mispickel (fer sulfo-arséniuré), l'arsenic natif, le pyrolusite (peroxyde de manganèse). Leur conductibilité est si grande que, pour obtenir sur mon galvanomètre des déviations appréciables, il a fallu employer la dérivation sans résistance de mon appareil rhéostatique; de sorte que cette dérivation ne se trouvait alors constituée que par les fils de jonction de cet appareil avec le galvanomètre, lesquels constituaient environ une résistance de 3 mètres de fil télégraphique. Or les déviations que j'ai obtenues dans ces conditions variaient de 74 à 88 degrés, et les résistances correspondantes étaient comprises entre 150 et 300 mètres de fil télégraphique.

Avec ces sortes de pierres, le courant transmis varie peu en intensité et ne fournit jamais de courant de polarisation, quelle que soit la durée de sa fermeture, ce qui est une preuve de la conductibilité purement métallique de ces corps. Néanmoins le courant n'y acquiert pas aussi vite que dans les métaux son maximum d'intensité. Quand la pile est constante, on remarque, en effet, après une fermeture du circuit de cinq minutes, un léger accroissement d'intensité. Si la pile n'est pas constante, cette intensité, au contraire, s'abaisse, mais par suite de la polarisation du générateur électrique.

En raison de cette conductibilité métallique, les effets propres aux corps métalliques doivent se montrer plus ou

moins dans les pierres dont nous parlons. Aussi voyons-nous la chaleur diminuer légèrement leur conductibilité, comme elle le fait pour les métaux, et les courants thermo-électriques qui résultent de l'échauffement des électrodes ne suffisent pas pour changer les conditions de transmission qui ont été faites au courant voltaïque. Il est vrai que la partie du courant qui passe par le galvanomètre est alors si faible, à cause de la petite résistance de la dérivation galvanométrique, qu'il faudrait une tension électrique bien supérieure à celle de ces courants thermo-électriques pour pouvoir impressionner un courant voltaïque aussi puissant que le courant employé. Quoi qu'il en soit, voici les résultats que j'ai obtenus avec des échantillons de galène de pyrite jaune de fer et de pyrolusite, que j'ai étudiés à ce point de vue.

	Au début.	5 minutes après.	Après échauffement au pôle positif.	Après échauffement au pôle négatif.
Galène (sulfure de plomb).....	(80°-56)	59°	56°	54°
Pyrite (sulfure de fer)	(76-56)	58	55	54
Pyrolusite (peroxyde de mangan.)	(65-46)	45	46	45

Dans les trois cas, aucun courant de polarisation n'a été déterminé par le passage du courant voltaïque; mais, quand on chauffait les pierres à l'une ou l'autre des électrodes, on obtenait d'énergiques courants thermo-électriques de sens inverse qui indiquaient une intensité de 90 degrés au bout de quelques secondes et qui étaient toujours dirigés de la partie chauffée à la partie froide. Ces courants, quoique n'impressionnant pas le courant voltaïque, se retrouvaient aussitôt que ce dernier était interrompu et que la dérivation galvanométrique était enlevée, et ils variaient naturellement de sens suivant le bout de la pierre chauffée en dernier lieu. En chauffant la pierre entre les deux élec-

trodes, on obtenait d'abord des courants instables qui variaient de sens plus ou moins fréquemment; mais ces courants finissaient par prendre une direction fixe et augmentaient d'intensité tant qu'on continuait à chauffer la pierre. Quand on cessait, le courant s'affaiblissait naturellement, mais il persistait jusqu'au complet refroidissement de la pierre.

Les types les plus remarquables appartenant au second groupe des minerais métalliques, c'est-à-dire aux minerais qui ont une conductibilité infiniment petite, sont le *cinabre* (sulfure de mercure), la *stibine* (sulfure d'antimoine), la *berthiérite* (sulfure d'antimoine et de fer. 3 $Sb^2 Su^3 + 4$ Fe Su), l'*hématite rouge et brune* (oxyde de fer), le *fer oligiste écailleux*. A en juger par leur aspect métallique et leur poids, relativement considérable, on croirait qu'ils devraient être admirablement conducteurs, et ils le sont moins que les agates et la plupart des pierres considérées comme très-peu conductrices. Voici, en effet, les déviations que jai pu constater avec de forts échantillons de ces différentes pierres et en retirant du galvanomètre toute dérivation.

	Au début.	5 minutes après.
	° °	°
Cinabre.............	(2)	2
Stibine..............	(10- 8)	8
Berthiérite	(10- 6)	6
Hématite brune.	(6- 5)	4
Hématite rouge........	(30-18)	10
Fer oligiste écailleux...	(18-11)	10

Avec ces sortes de minerais on ne peut obtenir ni courants de polarisation, ni courants thermo-électriques; mais la chaleur augmente leur pouvoir conducteur. Ainsi les échantillons de cinabre et de stibine, après avoir été chauffés pendant dix minutes, ont eu leur conductibilité portée de 2 degrés à 10 degrés, et de 8 degrés à 21 degrés,

puis elle a diminué avec le refroidissement, mais très-lentement pour la cinabre. Il est à remarquer, du reste, qu'avec cette dernière substance les mouvements électriques sont d'une lenteur extrême; avant d'arriver à cette déviation de 2 degrés, il a fallu plus d'une minute. L'humidité de l'air ne paraît pas impressionner ce minerai, pas plus, d'ailleurs, que la stibine quand elle est pure; mais, quand ce dernier minerai est allié à quelques parties quartzeuses, on retrouve alors les traces des effets hygrométriques.

Les minerais qui, en outre de leur conductibilité métallique, possèdent une conductibilité électrolytique marquée sont ceux qui produisent les effets les plus curieux et les plus variés. Les types les plus remarquables sont : *le fer oligiste* (*spéculaire* ou terreux) (oxyde de fer Fe^2O^3), *le fer magnétique* (oxyde de fer $FeO + Fe^2O^3$), *la blende de zinc* (sulfure de zinc), la francklinite (ferrate de zinc Fe^2O^3ZnO), le wolfram (tungstate de fer) et l'hématite terreuse (rouge); mais les minerais métalliques qui ont beaucoup de gangues et qui sont pauvres en métal et peu homogènes se trouvent plus ou moins dans ces conditions, et cela se comprend facilement, puisqu'ils participent alors des pierres quartzeuses et des pierres métalliques.

Généralement les minerais qui appartiennent à ce groupe ont une médiocre conductibilité pour des minerais métallifères, mais qui est considérable par rapport à celle des pierres ordinaires. L'échantillon de fer oligiste que j'ai le plus expérimenté avait une résistance de 2048 kilomètres à une température de 20 degrés; l'échantillon de wolfram, à la même température, réprésentait 103466 kilomètres, et l'échantillon de fer magnétique 256 kilomètres.

A l'état normal, ces minéraux présentent, sous l'influence du courant qui les traverse, les effets électrolytiques et électrostatiques dont j'ai parlé avec détails pour les

pierres dures d'origine siliceuse, et en particulier pour le silex d'Hérouville; ainsi, le fer oligiste ayant donné au début, avec la dérivation galvanométrique de 4 kilomètres, une déviation de (90°-80°), a fourni au bout de cinq minutes une déviation de 81 degrés, qui s'est maintenue après dix minutes, et j'ai pu obtenir un courant de polarisation qui, étant au début de (90°-82°), était encore de 40 degrés au bout de vingt minutes. En chauffant cette pierre soit à une électrode, soit à l'autre, on crée des courants thermo-électriques relativement énergiques, mais dont les effets sont dissimulés par l'augmentation de conductibilité qu'acquiert la pierre sous l'influence de l'élévation de la température. Cet accroissement de conductibilité est, en effet, très-considérable, et on peut le mesurer assez facilement, car, en chauffant alternativement les deux extrémités de la pierre et en variant les temps d'échauffement, on peut faire passer celle-ci de la température ambiante à une température donnée sans qu'il y ait production de courants thermo-électriques ou locaux, et dès lors on peut voir dans quelle proportion a augmenté la conductibilité en passant d'une température à l'autre. Or, ayant trouvé à la température normale et avec la dérivation galvanométrique de 100 mètres une intensité représentée par (13°-11°), cette intensité est devenue (35°-27°) quand sa température, en devenant uniforme, a atteint environ 110 degrés. Dans ces conditions, quand je chauffais la pierre à l'électrode positive, la déviation était portée en quelques secondes de 27 degrés à 34 degrés, et, quand j'éloignais la lampe, elle revenait à 27 degrés en peu d'instants. En chauffant ensuite l'autre électrode, l'augmentation d'intensité s'est effectuée de la même manière, mais beaucoup plus vite, sans doute, parce qu'alors le courant thermo-électrique développé se trouvait marcher dans le même sens que le courant voltaïque; mais la déviation revenait à son point de départ plus lentement. Après

l'interruption du courant voltaïque, le courant thermo-électrique rémanent était encore de 19 degrés et dans le sens que devait lui donner le dernier échauffement. Enfin, quand la pierre a été complétement refroidie, le passage du courant voltaïque a déterminé de nouveau la déviation de (13°-11°) primitivement trouvée qui a atteint 12 degrés au bout de dix minutes, et le courant résultant de la pierre qui n'était plus, cette fois, thermo-électrique, a fourni une déviation de (90°-55°), laquelle était encore de 12° au bout d'une demi-heure.

Avec le fer oligiste terreux, qui a une résistance plus considérable que le fer oligiste spéculaire, les courants thermo-électriques se développent beaucoup moins énergiquement, et, comme la chaleur augmente dans de grandes proportions sa conductibilité, il arrive que l'échauffement produit à l'une ou à l'autre des électrodes ne renverse pas immédiatement le sens du courant thermo-électrique préalablement développé. Tout au contraire, il augmente considérablement la déviation déjà produite, et ce n'est qu'au bout de quelques instants que l'inversion se produit. Cet effet se comprend d'ailleurs facilement si l'on réfléchit que, l'élévation de la température au bout le plus froid augmentant la conductibilité générale de la masse pierreuse, le courant primitivement développé passe alors plus facilement, et ce n'est que quand le bout ainsi chauffé a acquis une assez grande quantité de chaleur pour empêcher la production du courant primitivement déterminé que la déviation diminue, pour passer ensuite du côté opposé, quand l'excédant de chaleur a changé lui-même de côté. Voici, en effet, les résultats que j'ai obtenus avec un échantillon de fer oligiste terreux de Dielette (Manche).

Ayant obtenu avec cet échantillon non échauffé une déviation de (70°-48°) au début, et de 50 degrés au bout de dix minutes, avec un courant de polarisation de (90°-50°), que j'ai laissé disparaître, j'ai chauffé la

pierre à l'une des électrodes, et, après un temps assez long (trois ou quatre minutes), j'ai fini par obtenir un courant thermo-électrique de — 6 degrés, qui a atteint — 10 degrés après que la lampe a été retirée. Or ce courant a fourni une déviation de — 30° en peu d'instants, après que j'ai eu chauffé la seconde électrode, et ce n'est qu'après avoir atteint un maximum de — 36° que cette déviation a commencé à diminuer, pour passer ensuite rapidement du côté opposé et atteindre + 11°, puis + 15° quand la lampe a été éloignée; après quoi elle a diminué, et en chauffant du côté opposé on n'a pu la ramener qu'à + 4°.

La pierre étant encore très-chaude, on a fait de nouveau passer le courant de la pile qui a fourni au début une déviation de (90°-63°), laquelle est tombée, à la suite du refroidissement, à 59 degrés au bout de cinq minutes et à 55 degrés au bout de dix minutes, avec un courant de polarisation de (77°-42°), qui s'est réduit à 22 degrés au bout de cinq minutes. On a alors fermé de nouveau le courant, qui n'a plus fourni qu'une déviation de (75°-50°), laquelle est devenue 62 degrés après un échauffement successif aux deux électrodes; mais l'effet était naturellement plus caractérisé et plus prompt quand c'était le pôle positif qui était chauffé.

Des effets analogues se sont produits avec la blende de zinc, le fer magnétique, la franklinite, le wolfram et l'hématite rouge terreuse, mais c'était avec le fer magnétique et la franklinite qu'ils étaient le plus caractérisés; j'ai obtenu, en effet, les chiffres suivants :

	Au début.	10 minutes après.	Courant de polarisation.	
Fer magnétique avec dérivation de 100 mètres........	(90°-74°)	74°	(—50°-38°)	
Franklinite avec dérivation de 4 kilomètres..................	(90-65)	69	(—68-36)	puis +20 fixe.
Franklinite avec courant renversé........................	(85-69)	72	(—90-50)	puis —20 fixe.

	Au début.	10 minutes après.	Courant de polarisation.	
Fer oligiste terreux avec dérivation de 16 kilomètres	(70°-48°)	50°	(-90°-50°)	puis -35 au bout de 10m de repos.
Blende de zinc avec dérivation de 64 kilomètres	(47-38)	33	(-27-20)	
Wolfram avec dérivation de 128 kilomètres	(90-67)	66	(-10- 8)	au bout de 1h 10m d'électrisation.
Hématite rouge terreuse sans dérivation	(75-50)	45	(- 6- 4)	au bout de 1h 10m d'électrisation.

Le wolfram, l'une des moins conductrices de toutes ces pierres, ayant été chauffé à l'électrode positive, l'intensité du courant s'est élevée à 79 degrés en quelques secondes et à 90 degrés en chauffant l'autre électrode. Les courants thermo-électriques développés par cette pierre étaient, du reste, à peu près aussi énergiques que ceux développés avec les autres pierres et disparaissaient également avec le refroidissement sans laisser de traces. L'hématite rouge terreuse a fourni les mêmes effets sous le rapport de l'accroissement de conductibilité avec l'échauffement, mais les courants thermo-électriques produits étaient très-peu intenses, de 5 à 6 degrés seulement.

Ce qui distingue essentiellement ce groupe de minerais des pierres dures hydratées qui, sous beaucoup de rapports, ont une grande analogie avec eux, c'est, indépendamment de leur aspect métallique, la nature des effets de polarisation qui, comme on l'a vu, sont beaucoup plus énergiques sur la pierre que sur les électrodes, et surtout la différence des effets de la chaleur qui augmentent la conductibilité de ces minerais, alors qu'ils la diminuent chez les pierres dures hydratées. Cette circonstance du phénomène pourrait faire croire que ce n'est pas aux matières quartzeuses qui existent dans ces sortes de minerais que sont dus exclusivement les effets de polarisation qu'ils produisent. Ce

qui est certain, c'est que, dans les échantillons de mispickel et de sulfures de cobalt et de nickel que j'ai essayés, des parties quartzeuses plus volumineuses les traversaient dans beaucoup d'endroits, et jamais je n'ai pu obtenir de courants de polarisation.

Quand les minerais bons conducteurs sont alliés à des pierres plus ou moins siliceuses et ne s'y trouvent qu'en petite quantité, il arrive le plus souvent qu'ils présentent les effets de polarisation dont il a été question précédemment, et cela se comprend du reste aisément; mais, en raison du mince volume qu'occupent les parties métalliques de la pierre, on trouve souvent, quand ces parties sont facilement décomposables ou oxydables par la chaleur, des effets thermo-électriques différents de ceux qui devraient être produits. Ainsi, avec un échantillon de mispickel peu homogène et peu riche en métal, j'ai obtenu des courants thermo-électriques dirigés de la partie froide à la partie chaude. Nous verrons bientôt des exemples de ce genre encore plus frappants.

Conductibilité des corps très-divisés.

Les corps les plus conducteurs, quand ils sont réduits à un grand état de division et que leur adhérence moléculaire se trouve de cette manière plus ou moins complétement détruite, acquièrent une résistance énorme qui les range naturellement dans la série des corps médiocrement conducteurs que j'étudie en ce moment.

Dans un Mémoire présenté à l'Académie le 2 décembre 1872, j'avais déjà commencé à étudier cette question, et j'avais tâché de déterminer directement, à l'aide du galvanomètre différentiel et du pont de Wheatstone, la résistance de quelques limailles métalliques et de poussières charbonées. J'avais trouvé les chiffres suivants, pour une masse de matière équivalente à 5 centimètres cubes et

avec des électrodes de 2 centimètres carrés de surface éloignées l'une de l'autre de 2 centimètres :

	A sec.	Mouillées avec de l'eau pure.
	m	m
Limaille de cuivre..........	1267	1000
Limaille de zinc............	1448	707
Poussier de charbon de cornue	2192	1715
Poussier de charbon de bois.	2200000	148000

J'avais d'ailleurs démontré que ces résistances sont très-variables et dépendent bien plutôt de l'état plus ou moins décapé de la surface des grains conducteurs et de leur degré de tassement, que de la distance respective des électrodes et de leur masse métallique. Ces expériences n'avaient du reste été faites qu'à l'air libre, dans de petits récipients de porcelaine et en ne soumettant ces poussières à aucune pression déterminée. Dans les nouvelles expériences que j'ai entreprises en 1875, j'ai expérimenté dans des conditions bien meilleures. J'introduisais mes limailles ou mes poussières entre deux lames de mica, et j'en faisais en quelque sorte des espèces de prismes minces et allongés de 7 centimètres de longueur sur $2^c,5$ de largeur et 2 millimètres d'épaisseur, qui étaient comprimés à l'aide de petites presses dont le serrage pouvait être mesuré, et qui laissaient dépasser à leurs extrémités les bouts des deux électrodes de platine destinées à leur transmettre l'électrisation. Celles-ci étaient repliées en dehors, au-dessous d'une des lames de mica, de manière que les deux presses terminales, munies de boutons d'attache, pussent mettre facilement le circuit en rapport avec elles. Dans ces conditions, je pouvais soutenir le système au moyen d'un support isolant, adapté à la presse du milieu, et le chauffer facilement aux différents points de sa longueur, afin d'étudier les effets de la chaleur sur sa conductibilité et y développer les effets thermo-électriques

dont ces limailles ou poussières pouvaient être susceptibles. Or voici les conclusions auxquelles je suis arrivé.

Les limailles métalliques aussi bien que les poussières des minerais métalliques très-conducteurs et celles du graphite et du charbon de cornue sont susceptibles de conduire les courants, mais sans déterminer d'effets de polarisation. Quand on les chauffe, leur conductibilité semble au premier moment diminuer plus ou moins, mais elle augmente ensuite rapidement dans de grandes proportions. Quand on vient à cesser l'échauffement, elle diminue successivement, et, chose assez curieuse, l'intensité du courant devient, au bout d'un certain temps, de beaucoup inférieure à ce qu'elle était au début. Le repos rétablit un peu cette faculté conductrice, mais il est rare qu'elle revienne au degré qu'elle avait au moment des premières expériences. Il est probable que cet affaiblissement tient d'une part à l'oxydation des grains de limaille, qui rend moins bons leurs contacts métalliques, et d'autre part au desséchement de l'humidité dont elles sont presque toujours imprégnées. Quant aux deux effets inverses qui résultent de l'action de la chaleur, il est plus difficile de s'en rendre compte. L'amoindrissement de conductibilité que l'on constate en premier lieu proviendrait-il d'une augmentation réelle de résistance que ces corps auraient acquise sous l'influence de la chaleur, à l'instar des corps métalliques massifs ? Et l'augmentation de conductibilité que l'on constate après et qui est infiniment plus développée proviendrait-elle de la dilatation des particules de la limaille, dilatation qui fournirait dès lors entre elles un contact mieux assuré et analogue à celui qui résulterait d'une augmentation de pression exercée sur la limaille ?... Il est bien difficile de se prononcer à cet égard : toujours est-il que la meilleure conductibilité qu'acquière l'air interposé entre les grains de limaille et qui enveloppe les lames de mica ne paraît pas jouer un grand rôle, pas plus que la

conductibilité des lames de mica elles-mêmes; car, avec les poussières non conductrices, la chaleur, voire la flamme elle-même, ne provoque aucune déviation sur le galvanomètre.

L'action de la chaleur sur les limailles métalliques ou sur les poussières minérales conductrices quand on chauffe, sans la présence d'un courant, l'une ou l'autre des deux électrodes, est manifeste; mais les effets produits sont assez complexes, en raison de l'oxydation et des décompositions chimiques qui s'effectuent sur les particules conductrices sous l'influence d'une chaleur un peu intense. On obtient alors des courants thermo-électriques et des courants thermo-chimiques, qui sont quelquefois en antagonisme, et qui produisent des effets variables et contradictoires. Généralement les courants thermo-électriques sont dirigés de la partie chaude à la partie froide; mais ceux qui résultent de l'oxydation doivent être dirigés en sens inverse, car les parcelles métalliques qui touchent les électrodes et qui sont les moins oxydées se trouvent céder aux particules oxydées leur électricité positive qui est absorbée par l'oxygène; elles se trouvent donc constituées négativement, ainsi que la lame de platine qui les touche, et les parties oxydées, prenant la polarité positive, la transmettent à l'électrode la plus éloignée du point chauffé. Il arrive donc qu'avec les métaux très-oxydables à la chaleur, comme le cuivre, ce sont ces derniers courants qui l'emportent sur les courants thermo-électriques, et les déviations galvanométriques indiquent un courant allant presque toujours de la partie froide à la partie chaude; et, si l'échauffement a duré longtemps à l'une des électrodes, on peut constater souvent que l'échauffement de l'autre électrode non-seulement ne provoque pas de courant inverse, mais ne fait qu'augmenter l'énergie du courant primitivement déterminé ou n'en provoque pas du tout. Il arrive même quelquefois que le courant se trouve alors

soumis à des inversions successives. Ces effets viennent sans doute de ce que, l'oxydation s'étant transmise jusque sur les particules de l'électrode non chauffées, la force électromotrice créée au moment de l'échauffement n'est pas assez puissante pour développer un contre-courant. On comprend, en effet, que, si cette force est égale à celle qui reste développée à la suite du premier échauffement, il ne doit se produire aucune déviation ; si elle est plus faible, la chaleur, en augmentant la conductibilité de la masse conductrice, développe le courant primitivement déterminé. Enfin, si les effets thermo-électriques deviennent, dans ces conditions, prépondérants, ils se substituent aux courants thermo-chimiques et fournissent leur inversion. Les limailles métalliques sont toutes sujettes à ces sortes de réactions, surtout quand elles ont été déjà expérimentées. Quand elles sont fraîches, on retrouve le plus souvent les effets thermo-électriques seuls et nettement accusés, sauf pourtant avec la limaille de cuivre rouge, qui donne toujours des effets contraires. La poussière de charbon de cornue elle-même, quoique donnant le plus souvent des effets thermo-électriques nettement caractérisés, fournit quelquefois des courants de sens anormal. Les poussières des minerais métalliques très-conducteurs, telles que celles que l'on obtient en broyant de la pyrite de fer, de la galène, de la pyrolusite, de la mine de plomb, fournissent toutes des courants thermo-électriques nettement définis, surtout quand elles sont peu grillées, et ces courants sont très-énergiques.

Quant aux poussières provenant de minerais médiocrement conducteurs, tels que le fer magnétique, le minium, le fer oligiste, etc., et aux poussières produites par les pierres dures et tendres, regardées comme très-conductrices à l'état aggloméré, leur conductibilité est complétement nulle, du moins quand elles sont bien sèches, ce qui n'arrive jamais du moment où elles ont été exposées à l'air

pendant quelque temps. Le silex d'Hérouville lui-même est dans ce cas.

Une particularité assez intéressante que je dois signaler, c'est qu'en plaçant une lame de cuivre dans les conditions des expériences précédentes, le chauffage des électrodes ne détermine sur le galvanomètre employé aucune déviation; pourtant les bouts échauffés s'oxydent autant, si ce n'est plus, que ceux du prisme de limaille. Il est vrai que celui-ci présentait une résistance de 5 kilomètres environ, tandis que la lame n'avait aucune résistance sensible, et naturellement mon galvanomètre était trop résistant pour accuser des courants thermo-électriques dans ce dernier cas.

J'indique dans le tableau qui suit les intensités du courant de ma pile traversant différentes limailles métalliques et des poussières de différente nature. Plusieurs séries d'expériences pour une même limaille ou poussière y sont rapportées, et si les chiffres qui représentent leur conductibilité sont un peu différents, c'est que, ayant fait ces expériences avec des lames de mica de différentes grandeurs, les électrodes se trouvaient éloignées de 3 centimètres et demie dans les dernières expériences, alors qu'elles ne l'étaient que de 1 centimètre à peine dans les premières; de là la nécessité de changer la résistance de la dérivation galvanométrique. Les intensités ont été prises à trois époques différentes, au début, après cinq minutes et après dix minutes. L'intensité des courants thermo-électriques est indiquée avec le sens de la déviation, en observant une minute après le commencement de l'expérience. Le signe — représente les déviations à gauche du galvanomètre, le signe + les déviations à droite. Quand l'électrode chauffée donnait un courant avec le signe —, le courant était dirigé de la partie froide à la partie chaude. Les chiffres qui remplissent les sixième et septième colonnes représentent, les premiers l'étendue de la déviation rétrograde, les autres

la déviation déterminée au bout d'une minute par l'échauffement des limailles sous l'influence du courant les traversant. Les huitième et neuvième colonnes indiquent les déviations moyennes et extrêmes déterminées par le courant après le refroidissement des limailles. Enfin la dixième colonne représente les résistances des limailles ou poussières au moment des premières expériences; elles ne sont que très-approximatives.

	Courants de pile.			Courants thermo-électriq.		Courant de la pile pendant l'échauffem.	Courant de la pile après refroidissem.	Résistance.
	Début.	5 min. après.	10 min. après.	Électrode— chauffée.	Électrode+ chauffée.			
Limaille de cuivre avec dérivation sans résistance.	(25-18)°	″	″	−24°	+24°	−5 +43	18 puis 0°	5 km
	(54-43)	41,5	41	−20	0	−2 +43	37 33	
Limaille de zinc avec dérivation sans résistance.	(40-37)	″	″	+26	0	−22 +43	″ 24	
	(″-49)	45	45	″	″	″ ″	″ ″	
	(45-37)	35	34	(+20+32—0)	(+10+45)	″ ″	″ 0	
Limaille de fer avec dérivation sans résistance.	(40-30)	″	″	+28	−38	−22 +41	″ 15	16
Limaille de fer avec dérivation de 100 mètres.	(90-81)	81	80,5	−18	+11	−25 +85	″ ″	
Poussière de charbon avec dérivation de 100 mètres.	(90-67)	67	67	(−15+2)	(+10—15)	−20 +76	″ 55	2048
Poussière de mine de plomb avec dérivation sans résistance.	(52-40)	40	40	−35	+40	−10 +45	″ 40	4
Poussière de pyrolusite avec la résistance de 100 mètres	(18-5)	15,5	16	+50	−55	″ +17	″ ″	1400
Poussière de pyrolusite avec dérivation de 64 kilomètres.	(90-77)	78	78	+65	−65	″ +89	″ ″	
Poussière de pyrite avec dérivation de 100 mètres.	(74-55)	53	52	+60	−65	−3 +70	″ ″	175
Poussière de pyrite avec dérivation de 64 kilomètres.	(70-54)	54	55	+15	−25	−20 +80	50 10	
Poussière de galène avec dérivation de 100 mètres.	(40-34)	33	31	0	−40	−4 +45	20 ″	450
Poussière de galène avec dérivation de 64 kilomètres.	(40-33)	33	33	+12	−12	−3 +90	20 12	

Conductibilité des tissus.

Les tissus formés de matières textiles, étant tous plus ou moins hygrométriques, doivent fournir des effets de conductibilité très-variables, non-seulement suivant le degré de l'humidité de l'air, mais encore aux différentes heures du jour auxquelles on les expérimente et suivant la température ambiante. C'est pourquoi les expériences que l'on peut faire à cet égard exigent avant tout, pour pouvoir être comparées les unes aux autres, la présence d'un hygromètre et d'un thermomètre. Comme des corps de la nature des tissus ne présentent aucune rigidité, j'ai dû faire mes expériences en interposant l'échantillon d'étoffe que je voulais essayer entre deux de mes électrodes de platine ; de sorte que la résistance de ces échantillons était représentée simplement par leur épaisseur. Mes recherches se sont surtout concentrées sur les soieries, les laines, les toiles et les cotonnades.

Les soies et les laines m'ont donné des résultats auxquels j'étais loin de m'attendre, car dans presque toutes mes expériences, faites à un degré d'humidité relativement faible (36 degrés de l'hygromètre à cheveu), les étoffes de laine ont montré moins de conductibilité que les étoffes de soie. Parmi celles-ci, les soies noires m'ont donné des déviations galvanométriques tellement considérables, qu'on aurait pu croire à une erreur d'expérimentation, si je n'avais pas essayé un grand nombre d'échantillons. Ainsi plusieurs d'entre eux m'ont donné des déviations de 40 degrés alors que les soies de couleur laissaient le galvanomètre presque insensible. Celles de ces soies noires qui m'ont fourni les moindres déviations, et qui étaient d'un prix élevé (de 16 à 20 francs le mètre), en donnaient encore de 3 à 4 degrés.

Conformément à la méthode que j'avais suivie dans mes différentes recherches, j'ai desséché ces différentes étoffes

soit en les repassant entre deux feuilles de papier buvard avec un fer chaud, soit en les exposant à l'étuve, et je suis toujours arrivé à détruire immédiatement, par ce moyen, leur pouvoir conducteur ; mais il suffisait d'un séjour d'un quart d'heure dans une cave un peu humide pour le leur faire reprendre, et, au bout de 6 heures de ce séjour, la soie qui avait donné 40 degrés de déviation en fournissait une de 81 degrés, et celle qui avait marqué 17 degrés en indiquait 66. Les soies de couleur étaient loin de se comporter de la même manière après cette humidification, et les déviations qu'elles provoquaient variaient au plus de 15 à 20 degrés. Les laines subissaient l'action de l'humidité à peu près dans les mêmes proportions que ces dernières.

Il résulte donc de ces expériences que les étoffes de soie réputées isolantes sont loin de l'être et que, par un temps relativement sec, les étoffes de laine sont plus généralement isolantes que les étoffes de soie, du moins pour les courants voltaïques. La couleur ne semble pas, en effet, avoir sur les laines une action bien marquée. Maintenant pourquoi les soies noires se comportent-elles d'une manière si différente des soies de couleur?... C'est ce que j'ai cherché à éclaircir, en prenant des renseignements sur les apprêts des soies, auprès d'un des plus habiles teinturiers de Lyon. D'après ce qui m'a été répondu, il paraîtrait que la plupart des soies noires sont *chargées,* c'est-à-dire imprégnées de certaines matières qui se combinent à la soie sans en changer l'aspect, et qui peuvent en augmenter le poids dans une proportion énorme, qui pourrait atteindre jusqu'à 300 pour 100 du poids de la soie. Toutefois, dans les conditions ordinaires d'une bonne fabrication, cette augmentation ne varie que de 10 à 60 pour 100. Quand cette charge n'est pas exagérée, elle peut donner certaines propriétés utiles à la soie, et elle permet de vendre les tissus à meilleur marché ; mais elle devient nuisible

quand elle dépasse la limite précédente. Elle se fait d'ailleurs sur la demande des fabricants et dans les proportions qu'ils indiquent. Ordinairement cette charge s'obtient par des passages successifs de la fibre soyeuse dans des bains de sels de fer et de tannin, et ces deux produits forment, avec la soie, une sorte de combinaison chimique, dans laquelle on peut admettre que la substance étrangère est un tannate de fer plus ou moins pur. Or cette circonstance explique facilement les énormes déviations dont j'ai parlé, car les liquides sont, comme on le sait, d'autant plus conducteurs qu'ils contiennent en dissolution plus de matières salines. Il arrive donc que la légère couche humide qui se trouve absorbée par la soie, venant à s'imprégner de ces matières ou, ce qui revient au même, ces matières se trouvant imprégnées d'humidité par suite des propriétés hygrométriques qu'elles peuvent posséder déjà, l'étoffe se trouve pénétrée par une couche conductrice, dont le galvanomètre peut révéler le degré de conductibilité et, par suite, la richesse en matières salines. Avec les soies de couleur on ne pratique pas la charge à un degré élevé, parce qu'on ne connaît pas de procédés convenables pour y parvenir, et c'est pourquoi les déviations qu'elles fournissent sur le galvanomètre sont généralement nulles par un temps relativement sec. Toutefois, pour les soies de couleur un peu foncée, on peut arriver à y fixer une certainequantité de tannin ; mais la surcharge ne peut alors atteindre à plus de 10 pour 100 du poids de la soie cuite. En présence de ces résultats, je me suis demandé si l'emploi de ma méthode d'expérimentation ne pourrait pas être utile pour contrôler *a priori* l'importance de la surcharge, du moins pour les soies noires. Dans ce cas, il faudrait établir les relations qui peuvent exister entre ces surcharges et les déviations galvanométriques, et s'assurer même s'il n'existe pas dans ces effets de conductibilité d'autres causes que la surcharge. Dans tous les

cas, il faudrait, pour avoir des résultats comparables, s'arranger de manière à opérer dans un milieu maintenu à un degré d'humidité constant et à une même température.

Les toiles sont les tissus qui absorbent le plus facilement l'humidité de l'air et qui donnent les plus fortes déviations. Plus la toile est grosse, plus la conductibilité augmente, ce que l'on comprend facilement, puisque les fils ont alors une plus grande section et que la matière est moins divisée. En expérimentant ces tissus dans les mêmes conditions que les soies dont j'ai parlé précédemment, j'ai constaté que de la grosse toile écrue donnait des déviations de 67 degrés, que de la toile de moyenne grosseur également écrue accusait 59 degrés et que de la toile très-fine ne donnait que 31 degrés. Exposées à l'action de la chaleur, ces toiles ont perdu complétement leurs propriétés conductrices, mais, au bout de six heures de séjour dans une cave, les déviations sont devenues tellement considérables qu'il a fallu munir le galvanomètre de la dérivation de 100 mètres pour obtenir des déviations appréciables.

Les cotonnades sont également très-conductrices, mais à un degré moindre cependant, et l'on y remarque, comme pour les toiles, que la conductibilité est d'autant plus grande que le tissu est plus gros. Ainsi le madapolam a donné une déviation de 32 degrés, alors que le jaconas en donnait une de 13 degrés.

Les indications galvanométriques sont si précises pour ces différentes espèces de tissus, qu'il devient possible, par l'emploi de cet instrument, de distinguer les étoffes de laine ou de soie dans lesquelles il entre du coton ou du fil. Ainsi l'orléans commun, qui est laine et coton, donnait une déviation de 7 degrés alors que la laine seule donne zéro, et le jaconas de même grosseur 13 degrés. Il en a été de même de la brocatelle composée de soie et de coton.

Conductibilité des corps humides.

La conductibilité des liquides a été l'objet de nombreuses recherches faites par différents physiciens, qui ont pu donner des chiffres exacts pour la représenter, et je n'en aurais pas parlé dans ce travail, si je n'avais voulu saisir les points communs qui pouvaient exister entre ces corps et ceux qui sont l'objet de ce Mémoire. Aussi n'est-ce qu'à ce point de vue que je me suis occupé de cette classe de conducteurs, auxquels j'ai rattaché les végétaux et les animaux.

Les expériences que j'ai entreprises m'ont démontré d'abord que les effets de la propagation électrique à travers les liquides et les corps humides sont très-différents suivant la résistance plus ou moins grande des liquides et suivant l'état plus ou moins humide des corps que l'on expérimente. Quand le liquide est très-résistant et composé uniquement d'éléments gazeux ou indécomposables comme l'eau distillée ou l'alcool, l'intensité du courant qui les traverse va en augmentant avec la durée de la fermeture du circuit, comme cela a lieu avec les silex hydratés un peu humides, ou bien elle reste stationnaire; mais quand, au contraire, ces liquides sont peu résistants, comme l'eau de fontaine, cette intensité diminue plus ou moins rapidement, et cette diminution acquiert de très-grandes proportions quand, au lieu d'un liquide, on emploie un corps poreux légèrement humecté, comme, par exemple, une pile de feuilles de papier humectées avec une éponge. La nature métallique des électrodes exerce aussi une véritable influence, tant sur la manière dont se comporte la propagation électrique que sur les courants de polarisation qui sont produits. En général, avec les liquides simples, comme l'eau distillée ou l'eau de fontaine, les électrodes de cuivre fournissent une intensité plus grande du courant que les élec-

trodes de platine, mais l'inverse a lieu avec l'alcool. Les courants de polarisation ne semblent pas d'ailleurs en être très-affectés. On pourra juger de ces différentes actions par les chiffres des expériences ci-dessous, dans lesquelles la couche liquide interposée entre les électrodes était de 3 centimètres en moyenne, et l'épaisseur des feuilles de papier, $\frac{1}{10}$ de millimètre (pour 12 feuilles). La dérivation galvanométrique était d'ailleurs de 100 mètres pour les quatre premières expériences et de 4 kilomètres pour les quatre dernières.

	Début.	5 minutes après.	10 minutes après.	Courants de polarisation. Début.	Courants de polarisation. 5 minutes après.
1° Eau distillée avec électrodes de platine	31°	33°,0	35°,0	(90°-90)	86°,5
2° Eau distillée avec électrodes de cuivre	38	39,0	39,0	(90-90)	89,5
3° Eau de fontaine avec électrodes de platine	74	73,0	72,5	(90-90)	90,0
4° Eau de fontaine avec électrodes de cuivre	79	78,5	78,0	(90-90)	88,0
5° Feuilles de papier humide avec électrodes de platine	59	56,5	54,5	(90-84)	"
6° Feuilles de papier humide avec électrodes de cuivre	82	75,0	68,0	(90-87)	"
7° Esprit-de-vin avec électrodes de platine	78	77,5	77,5	(90-88)	83,0
8° Esprit-de-vin avec électrodes de cuivre	74	73,5	73,5	(90-87)	84,5

Les résistances liquides correspondant aux quatre premières expériences étaient environ 400, 344, 64 et 48 kilomètres de fil télégraphique, pour des surfaces d'électrodes immergées de 10 centimètres carrés par électrode. Quant aux autres résistances, il m'était assez difficile de les apprécier, même approximativement, avec la méthode que j'ai indiquée; car les intensités constatées avec la dérivation de 4 kilomètres varient si peu avec des différences considérables dans la résistance du circuit, qu'il est bien difficile

d'en déduire des chiffres quelque peu probables. Chaque variation de 1 degré, quand on arrive à de si faibles intensités, correspond à plus de 300 kilomètres de résistance. Ce que je puis dire, c'est que ces résistances devaient dépasser 2000 kilomètres. Du reste, cette question n'est que très-accessoire dans le genre de recherches que j'ai entreprises.

Les effets que nous venons de relater sont à peu près les mêmes que ceux que nous avons constatés avec les minéraux, et ils peuvent vraisemblablement s'expliquer de la même manière. Nous avons, du reste, dit ce que nous pensions à cet égard, dans la première Partie de ce travail. On peut toujours conclure de ces expériences que les courants transmis par les liquides résistants ne subissent en somme que peu de variations dans leur intensité quand ces liquides sont en masse compacte, mais qu'ils varient au contraire dans de grandes proportions quand ces liquides ne font qu'humecter les corps solides au sein desquels ils ont pénétré; alors la décroissance de leur intensité avec le temps devient d'autant plus grande que cette humectation est moins considérable. C'est ce que j'avais déjà fait observer, quand j'ai parlé des pierres qui ne sont conductrices que par l'humidité qu'elles ont en quelque sorte respirée.

Nous avons dit plusieurs fois, dans ce travail, que les liquides aussi bien que les pierres conductrices et les corps humides pouvaient produire le phénomène de l'inversion du courant de polarisation après deux électrisations inverses de durée inégale; l'expérience avec les liquides est assez délicate, en raison de la facilité très-grande que possèdent les électrolytes liquides de se dépolariser à la suite d'une agitation ou d'un mouvement communiqué à la masse liquide. Pour bien réussir, il faut fixer solidement avec des pinces les électrodes sur les bords du récipient de verre contenant le liquide, et ne faire communiquer

ces électrodes qu'avec deux godets remplis de mercure. C'est alors dans ces godets que se font l'inversion du courant polarisateur et la communication directe de l'électrolyte avec le galvanomètre, et cela sans qu'aucun mouvement soit communiqué au liquide. Il faut aussi se hâter dans l'expérience appelée à révéler les courants de polarisation, car les effets sont moins persistants qu'avec les pierres. Ainsi, quand j'électrisais de l'eau distillée pendant dix minutes avec des électrodes de platine fournissant une surface de contact de 15 centimètres carrés, le courant de polarisation, qui était (90°-90°), n'exigeait pour fournir l'inversion qu'une électrisation en sens contraire de dix secondes, tandis qu'avec les pierres il en fallait une d'au moins quarante-cinq secondes; il est vrai qu'avec des électrodes de cuivre il fallait agir un peu plus longtemps, vingt secondes environ. Nous ne reviendrons pas sur les explications de ce phénomène : nous en avons parlé longuement au commencement de ce Mémoire, et il est encore assez obscur. Voici néanmoins quelques expériences qui pourront y jeter quelque lumière.

Croyant, dans l'origine, à une pénétration plus ou moins profonde des polarités électrostatiques développées au sein des corps médiocrement conducteurs sous l'influence des électrodes auxquelles j'attribuais le rôle d'armatures de condensateur, j'avais voulu examiner ce qui devait se passer au sein même du conducteur électrolysé, et j'avais en conséquence constitué celui-ci avec des feuilles de papier superposées que j'humidifiais isolément avec de l'eau distillée, en ayant soin de les bien essuyer après leur humectation. Je plaçais cette sorte de pile de feuilles sur une plaque d'ébonite, et après avoir placé au-dessus une seconde plaque de la même matière, que je chargeais d'un poids de plomb, je faisais passer le courant à travers l'épaisseur de cette masse de papier au moyen de deux électrodes que j'introduisais entre les feuilles et les plaques isolantes. Je répétais alors

les mêmes expériences qu'avec les pierres dures, et je pouvais, après avoir constaté le courant de polarisation alors déterminé, enlever successivement les feuilles à partir de chaque électrode et m'assurer de leur état de polarisation. Or j'ai reconnu que toute la masse était polarisée de la même manière, non-seulement sous les électrodes, mais en tous les points, et pouvait déterminer des courants de polarisation dont il était difficile d'apprécier l'importance en raison de la diminution de résistance qui avait lieu à chaque feuille que j'enlevais, mais qui se produisaient toujours dans le même sens.

En faisant passer le courant à travers onze feuilles de papier disposées comme il a été dit précédemment, j'ai obtenu au début, avec ma dérivation de 4 kilomètres, une déviation de (80°-59°), qui s'est réduite à 56 degrés au bout de cinq minutes et à 54 degrés au bout de dix minutes. Le courant de polarisation qui en résultait était de (90°-84°), mais il est devenu de (22°-14°) avec des électrodes neuves et a repris l'intensité (90°-45°) en remettant les anciennes électrodes. En interposant de nouvelles électrodes neuves entre les feuilles de papier, l'intensité du courant de la pile s'est trouvée réduite à (45°-37°), puis à 33 degrés au bout de cinq minutes, en donnant lieu à un courant de polarisation de (90°-84°), qui n'a plus été que (55°-25°) quand on a substitué les lames interposées dans les feuilles à celles qui avaient provoqué l'électrisation. En ce moment le courant déterminé par ces dernières n'était que de (90°-50°). Les courants obtenus avec les feuilles successivement enlevées et les électrodes électrisées variaient de 25 à 20 degrés.

Pour étudier le phénomène d'inversion du courant de polarisation, j'ai électrisé ma pile de feuilles pendant dix minutes. Le courant étant (73°-56°) au début, 54 degrés au bout de cinq minutes, 52 degrés au bout de vingt minutes, j'ai renversé les communications à travers l'électrolyte, et

j'ai fait passer de nouveau le courant pendant quarante-cinq secondes. Le courant qui donnait lieu avant cette seconde électrisation à une déviation à droite en a donné une à gauche, et, pour retrouver immédiatement la déviation de droite, il a fallu enlever trois feuilles de chaque côté des électrodes. Comme, pendant le temps employé à cet enlèvement de feuilles, le renversement de la déviation aurait pu s'effectuer, même sans rien enlever, j'ai dû faire de nombreux essais avant d'être fixé sur le nombre de feuilles que je viens d'indiquer, et je n'ai pu être certain de ce nombre que quand j'ai eu répété l'expérience en enlevant d'un seul coup ces six feuilles. J'ai pu voir alors l'inversion se faire sous mes yeux, c'est-à-dire voir passer l'aiguille du galvanomètre de 5 degrés à gauche à 10 degrés à droite, à un instant où elle aurait été de 60 degrés à gauche sans l'opération que j'avais faite. Ces effets se sont aussi bien reproduits avec des lames de cuivre qu'avec des lames de platine.

La conductibilité des liquides, comme celle des corps solides humides, est constamment modifiée par une foule de courants locaux qui prennent naissance à leur contact avec les électrodes, et dont j'ai indiqué les principaux soit dans la première Partie de ce travail, soit dans mon étude sur le rôle de la terre dans les transmissions électriques, soit dans plusieurs Mémoires envoyés à l'Académie en 1872. MM. Becquerel et Gaugain ont fait également de nombreuses recherches à cet égard, et, ne voulant pas traiter ici cette question qui m'entraînerait bien loin, je dirai seulement qu'en outre des courants dont j'ai expliqué l'origine au commencement de ce travail, il en est qui résultent de la manière même dont on met les plaques en communication avec l'électrolyte. Ainsi, quand deux électrodes sont immergées dans un liquide l'une après l'autre, il se produit toujours un courant qui, avec des métaux oxydables, est dirigé extérieurement de la lame la der-

nière plongée à celle qui a été mise la première en contact avec le liquide; d'un autre côté, une agitation communiquée à ces électrodes développe également une force électromotrice qui a pour effet de constituer négativement la lame agitée pour les métaux peu attaquables et positivement pour les métaux attaquables, comme le zinc, le fer, etc. Ces effets sont, du reste, subordonnés à une foule de circonstances particulières qui peuvent les changer diamétralement, et parmi lesquelles nous citerons le temps du séjour des électrodes dans le liquide. Quand ces lames n'ont pas séjourné longtemps dans le liquide, la lame agitée se constitue le plus souvent positivement ou du moins joue le rôle de pôle négatif; mais, si elles ont séjourné longtemps, les effets peuvent être inverses, et l'agitation de l'une ou de l'autre des lames tend à augmenter les déviations déjà produites. L'agitation du liquide produit du reste le même effet. Ces effets sont d'ailleurs très-variables et très-capricieux; mais il arrive le plus souvent que l'agitation du liquide augmente les déviations quand elles sont dans leur période ascendante et les diminuent quand elles sont dans leur période décroissante.

L'effet de la chaleur sur des électrodes de platine plongées dans du sable uniformément humecté est assez complexe, surtout quand on chauffe alternativement les lames. Comme la chaleur dessèche les mixtures dans les parties chauffées et qu'elle développe d'un autre côté des effets thermo-électriques, en même temps qu'elle tend à détruire la polarisation des lames, les actions qui en résultent peuvent être de sens contraire, et, suivant la prédominance de telle ou telle d'entre elles, on se trouve avoir un courant dans un sens ou dans l'autre qui finit souvent par disparaître par suite du desséchement du conducteur humide. Voici une expérience assez curieuse qui montre bien ces différentes actions.

Ayant simplement posé sur un pavé humide une élec-

trode de zinc reliée à mon galvanomètre, et celui-ci étant d'ailleurs mis en rapport avec une grande électrode du même métal enfouie en terre à 1 mètre de profondeur, je me suis arrangé de manière à faire arriver sur la première le soleil ou l'ombre. Il me suffisait pour cela de la laisser exposée aux rayons du soleil ou de la couvrir avec un parapluie. Or j'ai pu constater les phénomènes suivants :

Quand la plaque était à l'ombre, j'obtenais une déviation de $+25^{\circ}$, indiquant que la plaque exposée constituait un pôle positif. Aussitôt que les rayons solaires ont été projetés sur elle, la déviation a été d'abord portée à $+27^{\circ}$, puis elle est descendue à $+20^{\circ}$ au bout de dix minutes. En remettant la plaque à l'ombre, la déviation a de nouveau augmenté et a pu atteindre 29 degrés au bout de dix minutes. Puis, après avoir atteint, sous l'influence solaire, d'abord 30 degrés, elle est tombée à 22 degrés au bout de dix minutes. La température au soleil n'était que de 23 degrés.

Il est certain que ces effets d'abaissement de l'intensité électrique sous l'influence du soleil ne pouvaient être le fait de la chaleur, car ils se trouvaient être dans le même sens que ceux déterminés par l'humidité, et la preuve c'est qu'en mouillant le pavé sur lequel était appuyée la plaque de zinc, la déviation non-seulement s'abaissait, mais encore changeait de sens et atteignait -75° du côté opposé. Or cette déviation, après s'être trouvée réduite à -50° au bout de cinq minutes, sous l'influence de la chaleur solaire, s'est relevée à -80° quand la plaque a été de nouveau exposée à l'ombre, pour retomber ensuite à -56° avec les rayons solaires.

Dans ces dernières conditions, l'action du soleil était bien contraire à celle de l'humidité, comme du reste on le comprend facilement. Comment se faisait-il donc que, quand le pavé était peu humide, les effets étaient diamétralement opposés ? C'est ce que je vais essayer d'expliquer.

Si l'on considère que, dans les expériences rapportées en premier lieu, l'action du soleil a pour effet d'augmenter dans les premiers moments la déviation pour la diminuer après, on peut comprendre que le dernier effet ne peut être que le résultat de l'amoindrissement, par l'action calorifique du soleil, des effets de polarisation déterminés sur cette lame, amoindrissement qui, en lui permettant de s'oxyder plus facilement, diminue la prépondérance du courant provoqué par l'autre lame. L'ombre, en faisant disparaître cette cause d'affaiblissement de la polarisation, tend à constituer plus électronégativement la lame exposée à l'air, et il en résulte un accroissement d'intensité électrique qui est encore augmenté au premier moment, quand l'action du soleil vient à déterminer une tension positive sur cette lame. Quand le corps ainsi électrolysé est peu humide, les effets de polarisation affaiblissent, comme on l'a vu, beaucoup plus l'intensité du courant qui le traverse que quand il est plus humide, et l'on comprend dès lors que toute cause qui peut avoir action sur ces effets de polarisation doit avoir la prédominance. Or avec des corps très-humides il n'en est plus de même, et l'accroissement ou l'affaiblissement des tensions a alors le premier rôle.

Du reste, ces inversions et ces affaiblissements ou renforcements successifs de courants se rencontrent fréquemment dans les courants locaux développés par les liquides avec des électrodes de même nature. Ainsi, si l'on prend deux lames de zinc bien décapées et de dimensions très-différentes et qu'on les immerge dans de l'eau distillée, on aura un courant dirigé de la grande plaque à la petite. Ce courant, dans mes expériences, a atteint au début — 7°, et a augmenté jusqu'à — 25°; puis il a diminué assez rapidement et, après s'être annulé, puis inversé, il a pu atteindre en douze minutes + 52° en sens opposé de sa première direction; après quoi il a diminué de nouveau, et une heure après il était repassé à — 22° en sens opposé. Après

une heure quarante minutes, il était de — 25°, et six heures après, il fournissait une déviation en sens opposé de + 64°. Ces alternatives ont duré pendant deux jours, après quoi on a obtenu une déviation constante variant de — 70° à — 84°.

Ces effets résultent, comme les précédents, de deux actions qui se produisent en sens inverse l'une de l'autre : 1° d'une force électromotrice développée par suite des dimensions inégales des plaques; 2° de celle qui résulte d'une différence dans l'état d'oxydation de leur surface, laquelle est elle-même la conséquence des effets de polarisation produits. J'ai longuement développé la théorie de ces effets dans mon Mémoire *Sur le rôle de la terre dans les transmissions télégraphiques* (p. 52) et dans ma Note à l'Académie du 3 juillet 1876. Je n'en parlerai donc pas davantage ici, ne voulant traiter que très-superficiellement ce genre de phénomènes, qui ne sont reliés que très-indirectement à la question que j'étudie en ce moment.

Mes expériences sur la conductibilité des corps humides ont été faites non-seulement sur les liquides, mais encore sur les tiges de certains arbustes vivants, sur le corps humain et sur la terre elle-même. Cette conductibilité chez les arbustes varie considérablement suivant les points où l'on applique les électrodes, suivant la nature et l'épaisseur de l'écorce et suivant l'époque de l'année où l'on expérimente. Généralement l'écorce est beaucoup moins conductrice que l'intérieur de la tige, et l'on peut obtenir, par suite de cette hétérogénéité des parties constituantes de l'arbuste, des effets assez complexes. Ces effets sont même d'autant plus complexes qu'il s'y joint des courants locaux qui, ainsi que l'a constaté M. Becquerel, dans son savant Mémoire *Sur les courants développés par les végétaux*, sont dirigés de l'écorce à la moelle, du cambium au parenchyme, de la terre à l'écorce et aux feuilles, lesquelles se trouvent négatives par rapport à la terre. Si l'on fait l'expé-

rience sur une tige d'*alaterne*, on n'obtient qu'un courant très-faible quand on place les électrodes à la partie inférieure de la tige, ne serait-ce qu'à une distance de 2 centimètres l'une de l'autre. Je n'ai guère obtenu, dans ces conditions, qu'une déviation de (12°-9°) avec le courant de ma pile, et cette déviation ne s'est accrue que de 1 degré au bout de cinq minutes. L'inversion de ce courant n'a donné que (10°-8°) au début et 9 degrés au bout de cinq minutes. Dans aucun cas, je n'ai pu obtenir de courant de polarisation appréciable. En plaçant les électrodes à une distance de 21 centimètres l'une de l'autre, la négative occupant le haut de la tige qui avait à cet endroit une écorce très-mince et très-verte, le courant a fourni une déviation de (20°-17°), qui s'est réduite à 16 degrés au bout de cinq minutes et à 15 degrés au bout de dix minutes, sans déterminer encore de courant de polarisation; mais l'inversion du sens du courant a provoqué une diminution de cette intensité, qui s'est réduite à (13°-10°) au début, à 10°,5 au bout de cinq minutes et à 11 degrés au bout de dix minutes, sans provoquer encore de courant de polarisation appréciable. Cette marche différente de l'intensité du courant avec la durée de sa fermeture, qui est ascensionnelle dans un cas et décroissante dans l'autre cas, provient sans doute du courant qui tend à se produire (au contact des lames de platine) de la partie la plus humide à la partie la plus sèche, et il est présumable que la force plus grande du courant dans le premier cas tient à l'action du courant local qui, d'après M. Becquerel, tend à s'établir de l'écorce à la moelle, celle-ci étant alors plus rapprochée de l'électrode négative que de l'électrode positive.

En pratiquant une incision à la plante, d'abord en haut, puis ensuite en bas, et introduisant successivement mes électrodes de platine dans ces incisions, j'ai obtenu cette fois des courants locaux bien caractérisés qui étaient dirigés de l'écorce au bois dans le premier cas, et de bas en

haut dans le second, avec des intensités représentées par (8°-6°) et (85°-43°). La première déviation s'est maintenue à 6 degrés au bout de cinq minutes, mais la seconde s'est abaissée à 22 degrés dans le même espace de temps.

Dans le premier cas, quand l'une de mes électrodes était fixée sur l'écorce et la seconde dans l'entaille du haut de la tige, l'intensité du courant transmis était représentée au début par (90°-66°) et s'est trouvée réduite à 62 degrés au bout de cinq minutes; le courant de polarisation résultant était de (16°-12°); mais, en renversant le sens du courant, la déviation a augmenté (90°-69°), et, au lieu de diminuer avec la prolongation de l'action, elle s'est maintenue au même degré (69°), et le courant de polarisation a pu atteindre (18°-14°). Cette différence d'intensité et de fixité du courant dans les deux sens était naturellement la conséquence du courant local dont il a été question.

Dans le second cas, quand les deux lames de platine étaient fixées dans les deux entailles, l'intensité du courant de la pile est devenue si considérable qu'il a fallu employer la dérivation de 4 kilomètres, et l'on a obtenu, pour un certain sens, une déviation de (40°-33°), qui s'est maintenue en donnant lieu à un courant de polarisation de (90°-70°), qui s'est réduit à 46 degrés au bout de cinq minutes. Après avoir interverti le sens des communications des électrodes avec le galvanomètre et avoir fait passer pendant quelques secondes le courant de la pile, j'ai obtenu, comme avec le silex d'Hérouville, un courant de polarisation de sens contraire à celui qui avait été primitivement constaté et qui s'est inversé au bout de quelques instants pour laisser apparaître de nouveau le premier courant avec une intensité de 20 degrés, lequel courant a disparu dix minutes après.

La conductibilité du corps humain, quoique fournissant les mêmes effets que les corps humides dont nous venons de parler, a présenté quelques particularités sur lesquelles

je dois un peu insister, car elles pourront donner d'utiles renseignements à ceux qui appliquent l'électricité comme agent thérapeutique.

Le corps humain étant, au point de vue de la conductibilité électrique, un conducteur humide, dont les parties sont inégalement humectées, inégalement chauffées et servant d'enveloppes à beaucoup de liquides et de gaz soumis à des réactions chimiques, doit développer une foule de courants locaux dirigés dans divers sens et qui ne manifestent leur présence sur le galvanomètre que par suite d'un excès de tension des uns sur les autres : ce ne sont donc que des courants différentiels. Généralement, ces courants sont dirigés de l'extérieur du corps à l'intérieur; mais ils se produisent également entre deux parties différentes de l'extérieur du corps, par exemple d'une main à l'autre, et ils sont généralement dirigés de la main gauche à la main droite à travers le galvanomètre. Dans ce cas, il semble probable que ces courants sont dus au contact de la peau avec les lames de platine, comme ceux qui se développent au contact de ces lames avec un corps humide quelconque, et, quand la peau est sèche, il est rare qu'ils se manifestent. Je n'entrerai pas, du reste, en ce moment dans d'autres détails sur ces effets très-complexes, qui n'ont qu'un rapport très-indirect avec la question que je traite en ce moment; je voulais seulement montrer que, dans les expériences de conductibilité dont je vais parler, ces courants locaux peuvent jouer un certain rôle.

Voulant expérimenter dans les conditions où je m'étais placé dans mes autres recherches, j'ai employé des électrodes de platine, que j'ai liées assez fortement sur la partie interne des deux poignets du patient ou plutôt de la patiente. Ces électrodes avaient $4\frac{1}{2}$ centimètres de longueur sur 3 centimètres de largeur, et, pour m'assurer si ma pile ne développerait pas une quantité de chaleur suffisante pour altérer la peau, j'ai cherché à déterminer l'élévation de

température que ferait subir à un thermomètre le passage du courant de ma pile, traversant une résistance moindre que celle du corps humain. J'enveloppai, en conséquence, la boule d'un thermomètre sensible dans l'une des électrodes (l'électrode négative) qui reliaient au circuit un morceau de peau humectée avec une solution de potasse, et, après avoir interposé entre les deux bouts du fil de mon galvanomètre la dérivation de 100 mètres, je fis passer mon courant pendant dix minutes. Or, pendant ce temps, le thermomètre s'était élevé à peine de $\frac{1}{10}$ de degré. D'un autre côté, bien que l'intensité du courant marquât 87 degrés, l'action chimique déterminée sous l'électrode négative n'avait donné lieu qu'à une petite teinte d'un jaune brunâtre à peine visible, et rien ne se montrait à l'électrode positive. Je pensai que, dans ces conditions, je pouvais appliquer sans crainte mes électrodes, et je fermai mon courant à travers les bras du patient. Ce courant, avec la dérivation de 100 mètres, ne m'a donné qu'une déviation de 38 degrés, qui s'est produite lentement. La peau du patient était alors un peu moite, et bien que la pile fût faible, ainsi qu'on a pu le voir par les expériences précédentes, il ressentit, dès les premiers moments, une sensation de petite piqûre, qui se changea bientôt en une impression de brûlure très-supportable d'ailleurs. Pendant l'action du courant, le sang s'était porté aux électrodes, et l'intensité électrique a passé successivement et régulièrement de 38 à 48 degrés en cinq minutes, et de 48 à 49 degrés pendant les cinq minutes suivantes. Après avoir interrompu le courant, et avoir réuni les deux électrodes au galvanomètre, j'ai obtenu un courant de polarisation formidable, qui, ayant atteint (90°-90°) au début, a passé par les phases suivantes, en observant toutes les cinq minutes : (90°-90°), 87°, 84°, 78°, 74°, 71°, (71°-66°), (71°-66°), (63°-62°), (59°-57°), 58°, 57°, 56°,5, 56°, 55°, 54°, 53°. L'expérience avait duré une heure et demie. J'ai alors renversé le sens

des communications avec les électrodes et j'ai fait de nouveau passer le courant pendant dix secondes; j'ai obtenu, comme dans mes autres expériences, un courant de polarisation de sens inverse au premier, qui s'est inversé pour laisser reparaître le premier courant; après quoi, j'ai retiré les électrodes et, à mon grand étonnement, j'ai constaté aux parties des poignets où mes électrodes étaient appliquées la formation d'escarres très-prononcées, qui ressemblaient à des brûlures produites par un acide ou un caustique. Ces escarres, au nombre de trois au pôle négatif, étaient assez larges et surtout profondes. Au pôle positif, elles étaient très-petites et au nombre de trente-deux. Dans les deux premiers jours après l'expérience, aucune inflammation n'est survenue, et l'on pouvait croire que ces escarres se réduiraient à de simples écorchures; mais, le troisième jour, l'inflammation est survenue autour des escarres négatives, et il a fallu avoir recours à des cataplasmes de fécule qu'on a dû entretenir pendant un mois. Au bout de ce temps, les croûtes n'étaient pas encore tombées. Les escarres positives n'ont déterminé aucune inflammation et se sont guéries sans y rien faire; mais, au bout d'un mois, elles dessinaient encore une sorte de tatouage rouge très-caractérisé. Comment un courant dont l'intensité ne dépassait pas celle de 8 éléments Daniell a-t-il pu produire un effet aussi énergique? C'est ce que les physiologistes pourront peut-être expliquer; ce qui est certain, c'est que l'action calorifique n'y est entrée pour rien. L'action chimique est-elle intervenue assez puissamment pour que les alcalis du corps précipités à l'électrode négative aient pu agir à la manière d'un caustique, et l'embarras apporté à la circulation du sang par les ligatures aurait-il rendu la mortification de la peau plus facile ou déterminé une coagulation partielle du sang sous les électrodes? Je laisse aux physiologistes à décider à cet égard (1). Je dois toutefois

(1) Une circonstance assez intéressante de cette expérience est que l'in-

signaler une circonstance de l'expérience qui peut avoir quelque intérêt: c'est que quatre minutes après l'interruption du courant, et alors que j'étudiais le courant de polarisation, le patient a éprouvé à l'index de la main négative une vive douleur accompagnée d'un sentiment de chaleur, douleur qui s'est traduite par des oscillations considérables de l'aiguille du galvanomètre. Ces oscillations, dont l'amplitude atteignait 84 degrés à gauche et 40 degrés à droite, ont troublé pendant quelques minutes la marche décroissante du courant de polarisation. J'ajouterai que, malgré le peu de tension du courant, son interruption provoquait une commotion qui allait jusqu'au coude et qui était d'autant plus forte que le courant avait été fermé plus longtemps.

D'après les chiffres des déviations fournies dans les expériences précédentes, on peut conclure que, dans de bonnes conditions de contact des électrodes, la résistance du corps humain entre les deux poignets varie de 350 à 220 kilomètres. Quand la peau est sèche et au commencement de l'expérience, elle peut dépasser quelquefois 2000 kilomètres.

Ayant traité dans un travail à part la question de la conductibilité générale de la terre, je n'y reviendrai pas en ce moment; je dirai seulement que les courants locaux, appelés alors *courants telluriques,* y sont tellement développés, que les intensités des courants électriques transmis par son intermédiaire présentent souvent, sur les circuits courts, des différences très-considérables suivant le sens dans lequel ils sont dirigés, et que, dans les meilleures conditions possibles, la résistance de ce conducteur de section immense est encore de 4 à 5 kilomètres.

---

flammation qui a suivi ces escarres a été accompagnée d'une éruption de petites pustules blanches qui se sont succédé pendant plus d'un mois, et qui n'avaient pas le caractère des boutons ordinaires. Elles ont acquis à la fin un assez gros volume et sont devenues de véritables clous.

PROCÉDÉS D'IMPRESSIONS PHOTOGRAPHIQUES SANS SELS D'ARGENT,

ÉPREUVES INALTÉRABLES TIRÉES A L'ENCRE GRASSE DE PLANCHES GRAVÉES EN CREUX OU EN RELIEF OU PAR LA PHOTOLITHOGRAPHIE. IMPRESSION AU CHARBON ET AUX COULEURS EN POUDRE. — VITRAUX ET ÉMAUX PHOTOGRAPHIQUES;

PAR M. L.-ALPH. POITEVIN,
Chevalier de la Légion d'honneur,
Ingénieur civil, Chimiste, de l'École des Arts et Manufactures.

Gravure photochimique.

Dès l'année 1848, je m'occupais déjà d'un procédé de gravure photochimique, que j'avais imaginé; il consistait en la production, sur une plaque d'argent ou de plaqué d'argent, d'une image dont les traits ou les ombres du dessin étaient formées, soit par de l'iodure d'argent provenant du report d'un dessin iodé, soit en y formant par les procédés de Daguerre une image non fixée par l'hyposulfite de soude. En plongeant, ainsi que je l'avais remarqué, cette plaque dans le bain galvanoplastique de sulfate de cuivre, en contact avec le pôle positif de la pile, le dépôt de cuivre n'a lieu que sur les blancs du dessin, l'iodure d'argent n'étant pas conducteur du courant. Je dissolvais l'iodure ayant fait réserve, et je lavais et séchais la plaque qui portait ainsi l'image en cuivre sur fond d'argent. Je chauffais régulièrement la plaque jusqu'à oxydation de la surface du dépôt galvanique de cuivre, j'y promenais avec un tampon de ouate du mercure en globules, afin d'amalgamer l'argent non protégé par l'oxyde de cuivre. J'appliquais sur le mercure de l'or en feuille ou bien en poudre, et je faisais volatiliser le mercure. Dans cet état, cette surface était soumise à l'action de l'eau-forte; toutes les parties dorées n'étaient

pas attaquées, tandis que l'eau-forte creusait l'argent non doré. Si la plaque d'argent portait primitivement un dessin dont les ombres étaient représentées par de l'iodure d'argent, les parties correspondant aux blancs étaient mises en creux par la morsure et l'on avait une gravure en relief ou typographique ; si au contraire l'iodure d'argent recouvrait les blancs du dessin, ceux-ci se trouvant dorés avant la morsure, celle-ci se faisait sur les noirs, et l'on avait une planche en creux, pouvant servir à l'impression en taille-douce. M. le baron Seguier me fit en 1848 l'honneur de présenter ce procédé à la Société d'encouragement, qui me décerna une médaille d'argent. J'avais aussi reconnu à la surface amalgamée partiellement la possibilité d'être encrée au rouleau d'impression, et de ne prendre cette encre qu'aux endroits non amalgamés, ce qui me permettait d'obtenir ainsi des épreuves à la presse en taille-douce ou lithographique.

Action des bichromates sur les corps organiques en Photographie.

Sur la fin de 1854 et dans les premiers mois de 1855, j'étudiais l'action de la lumière sur des couches de mixtion de bichromate de potasse et de gélatine ou d'albumine ; cette action de la lumière décomposant l'acide chromique avait été remarquée dès longtemps (*voir* le *Dictionnaire de Chimie* de MM. Klaproth et Wolff, Paris, 1810, t. I, p. 63), et elle avait déjà été utilisée pour l'impression photographique ; je constatai le premier que la matière organique, telle que l'albumine, perdait la propriété de se dissoudre dans l'eau, et que la gélatine n'avait plus la propriété de s'y gonfler ni de s'y dissoudre à chaud, et que l'encre grasse appliquée sur la surface de ces couches n'adhérait qu'aux endroits modifiés par la lumière. De là sont découlés trois procédés d'impression des images pho-

tographiques ; par les presses mécaniques à l'encre grasse d'impression, ou aux couleurs quelconques ajoutées à des mixtions bichromatées, procédé connu sous le nom de *tirage au charbon*.

Gravure par moulage ou Hélioplastie.

J'ai nommé *Hélioplastie* le moyen d'obtenir des clichés en relief pouvant être intercalés dans les formes typographiques, ou des planches de cuivre galvanoplastique, gravées en creux, pour l'impression en taille-douce ; ou bien des planches pour l'impression par moulage au moyen de la gélatine teintée comme corps colorant ; toutes ces gravures étant obtenues par l'action de la lumière, sur une couche de gélatine additionnée d'un bichromate alcalin, à travers un cliché négatif ou positif selon le genre de gravure désirée, et en faisant gonfler dans l'eau froide les parties non *insolées* de la surface de la couche de gélatine, la moulant au moyen du plâtre, ou y faisant déposer après métallisation une couche galvanoplastique de cuivre.

1° Pour obtenir des planches en creux, dans le genre des gravures au burin, à l'eau-forte ou de l'*aqua-tinta* ; la couche de gélatine bichromatée sera d'autant moins épaisse que les traits ou les creux du dessin à reproduire sont plus fins et plus serrés ; $0^{gr},4$ à $0^{gr},5$ de belle gélatine, mise à gonfler dans de l'eau ordinaire, puis dissoute au bain-marie, avec le moins d'eau possible (celle nécessaire pour l'appliquer en couche régulière sur la surface à préparer) suffisent par chaque décimètre carré de surface. Après fusion, j'additionne à la gélatine de la dissolution concentrée de bichromate de potasse, en quantité convenable pour qu'après dessiccation la couche n'en soit pas altérée par des piqûres ou des cristallisations ; je filtre dans un linge ce mélange et je le coule sur une glace de dimension, bien mise de niveau ; après la prise de la gélatine, je la laisse

sécher et la conserve à l'abri de la lumière. J'impressionne cette plaque, à travers un cliché positif et renversé du dessin à reproduire, pendant quelques minutes au soleil. Après avoir laissé la plaque reprendre la température ambiante, je la plonge dans de l'eau et, après quelque temps, on voit apparaître en relief toutes les parties où la gélatine a été protégée de l'action de la lumière, tandis que celles correspondant aux blancs du dessin n'absorbant pas d'eau restent en creux. Pour mouler cette surface, j'ai employé, soit le plâtre, soit directement la galvanoplastie. Pour le moulage au plâtre, la couche de gélatine suffisamment gonflée dans les noirs et les demi-teintes est traitée à plusieurs reprises par une dissolution de sulfate de fer qui la durcit et l'empêche d'adhérer avec le plâtre, lavée à l'eau ordinaire, laissée égoutter, mise de niveau et entourée de réglettes en verre, et je coule à sa surface du plâtre fin gâché serré, en ayant bien soin qu'il ne reste pas de bulles d'air à la surface de la gélatine, ce que l'on évite en promenant en tous sens un pinceau dans le plâtre liquide. Lorsque le plâtre est durci, j'enlève les réglettes, et je renverse le tout sur une mince couche d'eau, dans une cuvette; par un effet de capillarité, l'eau pénètre le plâtre et vient s'interposer entre la surface de gélatine et lui, ce qui facilite leur séparation; si l'on veut faire plusieurs moules, comme cela arrive souvent, on lave à grande eau la surface de gélatine, on la traite par la dissolution de sulfate de fer, on lave à nouveau et l'on coule le plâtre comme précédemment. On obtient ainsi un grand nombre d'empreintes identiques; toutefois, si la gélatine n'avait pas acquis tout son gonflement avant le premier moulage, il continue pendant les moulages, et les traits des derniers moules seront un peu plus en creux.

Pour obtenir par la galvanoplastie une planche en cuivre d'après le moule en plâtre, j'en applique le côté opposé à la gravure, sur une mince couche d'eau, jusqu'à ce que le

côté gravé prenne un aspect luisant; je pose alors le plâtre de niveau sur une plaque de verre, je l'entoure de réglettes, et je coule sur le moule un mastic fondu à la température de 100 degrés environ, et composé de gutta-percha, de cire jaune et de résine, dans les proportions de 2 parties de cire, une de résine et une de gutta-percha. Après la prise presque immédiate de ce mastic et un refroidissement convenable; ce contre-moule se détache très-bien du plâtre et l'empreinte est parfaite; je le métallise au moyen d'une dissolution de phosphore dans un mélange d'éther et de sulfure de carbone, que je verse et passe rapidement sur sa surface, et je l'immerge dans un bain de nitrate d'argent à 10 pour 100, une légère couche d'argent réduit s'y produit et rend cette surface très-conductrice de l'électricité.

Je métallise également ce contre-moule en le recouvrant de collodion ioduré, que je plonge dans un bain de nitrate d'argent, comme pour la photographie; j'expose cette surface, pendant quelques secondes, à la lumière diffuse, et je plonge le contre-moule dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer : j'obtiens ainsi une couche d'argent très-conductrice de l'électricité.

Quant au dépôt galvanoplastique, il s'obtient par les moyens connus.

Au lieu de mouler au plâtre la couche de gélatine impressionnée et gonflée, on peut directement y faire le dépôt galvanoplastique, après l'avoir métallisée par l'un des procédés que je viens d'indiquer.

2° Pour obtenir des planches gravées en relief dans le genre des clichés dont on se sert en typographie.

La couche de gélatine doit avoir plus d'épaisseur que pour la gravure en creux : il en faut environ 1 gramme par chaque décimètre carré de surface; en augmentant cette quantité, les traits du relief ne se trouveraient plus assez dans le même plan, ce qui nuirait à l'encrage et à l'impression. Les gravures obtenues avec des couches épaisses de

gélatine seraient propres à la confection des lithophanies, des planches pour le gaufrage, le moulage et la décoration des faïences, etc., et pour les moules servant à l'impression des photographies au moyen de l'encre à la gélatine additionnée de couleur inerte.

On peut préparer à l'avance ces couches épaisses de gélatine, sans les sensibiliser avec le bichromate, ce que l'on ne fera qu'au fur et à mesure de l'emploi, parce que l'action de l'acide chromique se produit à la longue sur la gélatine, même à l'abri de la lumière, et lui fait perdre sa propriété de se gonfler au contact de l'eau. Pour sensibiliser la couche, je plonge la plaque qui la porte, dans un bain de dissolution saturée de bichromate de potasse, et l'y laisse séjourner cinq minutes en passant à plusieurs fois un pinceau sur la couche de gélatine, afin de chasser les bulles d'air qui en empêcheraient le mouillage; je plonge ensuite rapidement cette plaque dans une bassine d'eau ordinaire, pour enlever l'excédant de bichromate, et je la mets sécher spontanément à l'abri de la lumière, dans une position inclinée, le bord inférieur reposant sur une feuille de papier buvard. Comme il faut autant que possible éviter la cristallisation du bichromate de potasse à la surface de la gélatine, j'ai trouvé qu'une très-faible quantité de dissolution saturée d'alloxantine, ajoutée à celle de bichromate de potasse, obvie à ce grave inconvénient.

J'impressionne ces couches de gélatine bichromatée, à travers un cliché photographique, net et intense du dessin à reproduire, pendant environ quinze minutes au soleil ou un temps en proportion plus long à la lumière diffuse. L'action de la lumière doit être assez prolongée pour qu'elle traverse la couche dans les plus forts traits du dessin; autrement ils ne se trouveraient pas sur le même plan, ce qui nuirait à l'encrage et au tirage: on ne doit donc pas se servir de couches trop épaisses, mais suffisantes pour obtenir des tailles assez profondes dans les traits serrés

du dessin, attendu qu'après le moulage il sera toujours très-facile de creuser sur le plâtre les grands blancs au moyen d'un grattoir ou d'une échoppe. Après l'exposition à la lumière, à travers le cliché, j'opère comme précédemment, pour en obtenir les moules en plâtre, mais en prenant plus de soins, c'est-à-dire en laissant la plaque reprendre la température ambiante avant de la plonger dans l'eau, et en changeant plusieurs fois l'eau pendant le gonflement, afin de chasser autant que possible le bichromate qui n'a pas été réduit par la lumière; le gonflement arrivé à point, la couche de gélatine est traitée par une dissolution de sulfate de protoxyde de fer et moulée. Le plâtre est retouché s'il y a lieu, puis moulé avec le mastic de cire, résine et gutta-percha, que l'on métallise par les moyens décrits, et soumis au dépôt de cuivre galvanoplastique : le cliché typographique obtenu sera monté sur un bloc et pourra être placé dans les formes d'imprimerie.

Quant aux reliefs que j'obtiens en opérant sur des couches épaisses de gélatine et en me servant de négatifs ou de positifs photographiques avec ombres et demi-teintes, ils ressemblent beaucoup à la gravure en bas-relief dans le genre des médailles et des lithophanies. En 1863, je me suis, le premier, servi de ces planches pour créer un nouveau genre d'impression par moulage au moyen de la gélatine fondue et mêlée à de la couleur, pour encre d'impression.

Depuis leur invention, ces procédés ont été perfectionnés et ils sont passés dans la pratique; quant à moi, je n'ai pu m'y livrer dès le début, parce que j'ai dû consacrer tout mon temps et mes faibles ressources pécuniaires au perfectionnement et à la mise en œuvre de mon procédé d'impression photographique à l'encre grasse, nommé *Photolithographie*.

Impression photographique aux encres grasses.

J'ai dit, dès le principe, que l'impression à l'encre grasse au moyen d'une matière organique additionnée de bichromate de potasse pouvait se faire sur une surface quelconque recouverte de cette mixtion, mais j'ai surtout opéré sur papier et sur pierre lithographique.

En opérant sur feuilles de papier, j'avais surtout pour objet d'y obtenir une épreuve faite avec une encre grasse spéciale connue sous le nom d'*encre de report,* pour la transporter sur pierre, afin d'en tirer un grand nombre d'exemplaires.

Pour les reproductions de dessins aux traits, j'employais du papier recouvert de mixtion de gélatine et bichromate de potasse, préparé et séché à l'abri de la lumière. Je l'impressionnais sous un négatif dans un châssis-presse, pendant une dizaine de minutes au soleil; avec un rouleau chargé du corps gras, je recouvrais toute la surface insolée, et je plongeais la feuille de papier dans de l'eau fraîche. Après un certain temps d'imbibition, j'étendais la feuille sur une surface plane, et en y passant le rouleau chargé d'encre, toute celle de la première couche qui se trouvait dans les parties préservées de la lumière par les noirs du cliché, c'est-à-dire dans les blancs, se détachait du papier, tandis que les traits impressionnés conservaient l'encre de report.

Pour imprimer des dessins avec demi-teintes, je préférais préparer la surface du papier avec une couche mince d'un mélange d'albumine et de dissolution de bichromate de potasse; après l'impression à travers le cliché, j'encrais au rouleau, je mouillais ensuite la feuille de papier, comme précédemment : l'albumine qui n'avait pas reçu l'action de la lumière était restée soluble et l'encre grasse s'en détachait. Je pouvais également mouiller à l'éponge la surface albu-

minée et insolée, et l'encrer au rouleau; dans ce cas, l'encre ne se portait que sur les noirs du dessin où l'albumine bichromatée a été rendue insoluble; j'ai pu obtenir ainsi des résultats très-satisfaisants, et reporter ces épreuves sur pierre lithographique ou sur plaque de zinc pour en faire un tirage à la presse mécanique. On peut aussi les décalquer sur des planches de zinc pour en faire des clichés en relief, sur acier ou cuivre pour les faire mordre par l'eau-forte, et obtenir des gravures pour l'impression en taille-douce, en faire des reports sur bois pour la gravure, etc. Ce mode d'impression photographique à l'encre grasse est très-suivi aujourd'hui pour l'impression des dessins aux traits, mais celui qui m'a le mieux réussi et qui donne les meilleurs résultats est l'opération directe sur pierre lithographique.

Lithophotographie.

La surface de la pierre étant bien dressée et grainée très-fin, je la mouille et enlève l'excès d'eau et j'y applique au pinceau la mixtion bichromatée composée d'un œuf battu, passé dans un linge et additionné d'un volume égal de dissolution saturée de bichromate de potasse ou d'ammoniaque. Je nettoie à l'éponge les bords de la pierre, et avec un tampon de linge j'enlève sans frotter la pierre, mais en la tamponnant, l'excédant de la mixtion, et avec un linge plus sec et de la même manière, j'enlève l'excédant de liquide, de sorte qu'en touchant la pierre elle ne mouille plus le doigt; en opérant ainsi, il n'est pénétré dans la pierre qu'une quantité très-faible de mixtion bichromatée, qui y forme une couche très-régulière sans être à la surface. Sans attendre la dessiccation de cette couche, j'y applique le cliché photographique, en l'y maintenant avec une glace que je fixe par des boulettes de cire molle : si le cliché est sur glace, on le fixe à la cire; je me sers aussi d'un châssis spécial pour y placer les pierres recouvertes

du cliché négatif, mais le moyen que j'ai décrit d'abord suffit ordinairement. J'expose la pierre préparée, soit à la lumière directe du soleil, en la faisant arriver perpendiculairement à sa surface, ou bien à la lumière diffuse, en posant la pierre horizontalement. Le temps d'exposition est très-variable : en été il est de dix à douze minutes au soleil, et en hiver de une heure et demie à deux heures ; à l'ombre cette exposition serait de 4 à 5 fois plus longue : toutefois la latitude est grande et il vaut toujours mieux poser plus que moins, parce que l'excès de pose peut être corrigé par l'opération de l'encrage de la pierre, l'acidulation et la mise en train, tandis que le manque de pose empêche l'encre grasse d'adhérer dans les demi-teintes et l'on ne peut y remédier. Après l'exposition à la lumière, la pierre est rentrée dans l'atelier d'encrage et laissée pendant quelque temps reprendre la température ambiante. Pour encrer la pierre, j'en mouille la surface avec une éponge imprégnée d'un mélange de deux tiers de glycérine et de un tiers d'eau ordinaire, et, après avoir enlevé l'excès de liquide, j'y passe en tous sens un rouleau chargé d'encre de report et de vernis ; alors l'image apparaît graduellement : les parties qui ont reçu l'action de la lumière retenant l'encre grasse, tandis que les autres, correspondant aux blancs du dessin, la repoussent ; on mouille légèrement à l'eau ordinaire et l'on continue l'encrage, et cela jusqu'à ce que le dessin ait acquis la vigueur désirée ; si l'encrage avait été poussé trop loin, on enlèverait le tout à l'essence, on essuierait et mouillerait la pierre et l'on recommencerait l'encrage, que l'on ferait avec plus de soin. La pierre est ensuite abandonnée au repos pendant environ douze heures pour que l'encre grasse la pénètre et s'y fixe mieux ; elle est alors gommée ; après une heure on lave et enlève cette gomme et l'on encre la pierre avec un rouleau chargé d'encre d'impression lithographique ordinaire ; on prépare à l'eau acidulée, et l'on fait les essais en tirant quelques

épreuves comme s'il s'agissait d'un dessin au crayon lithographique ordinaire.

Si l'exposition à la lumière n'avait pas été assez prolongée, l'encre grasse prendrait difficilement et l'épreuve manquerait de demi-teintes ; avec trop d'exposition l'image serait lourde et empâtée ; mais dans la majeure partie des cas on obtient une bonne épreuve, car il y a une grande latitude dans le temps d'exposition : il sera donc toujours préférable de recommencer l'impression d'une pierre que de livrer à l'atelier de tirage une épreuve mal venue.

Confiées à des imprimeurs habiles et soigneux, ces pierres fournissent un tirage nombreux, et presque toujours plus que suffisant à la commande ; on peut du reste préparer une seconde pierre ou plusieurs s'il fallait un tirage pressé et à un très-grand nombre d'exemplaires.

J'avais quitté mon emploi d'ingénieur des anciennes salines nationales de l'Est, pour me livrer au perfectionnement et à l'exploitation de ce procédé de Photolithographie, ce que je fis pendant près de deux années, à Paris; j'y suis parvenu et mes succès me valurent le prix fondé par M. le duc Albert de Luynes et une récompense très-honorifique.

Ce mode d'opérer n'a guère été modifié depuis, quant à l'opération sur pierre, mais certains opérateurs, afin d'obtenir plus de finesse et de douceur, préfèrent opérer sur des couches de gélatine bichromatée, appliquées sur des plaques de différentes sortes, telles que cuivre, acier, zinc, et même des glaces épaisses. Quoi qu'il en soit, je pense que l'on obtiendrait d'aussi bons résultats sur pierre, surtout si pour le tirage on se servait de deux rouleaux, dont l'un chargé d'encre ordinaire pour le corps du dessin, et l'autre en gélatine et chargé d'encre, plus claire et teintée, pour compléter et adoucir le premier encrage. J'ose donc penser que l'on reviendra à la pierre lithographique qui offre plus de sécurité dans la pratique journalière des ateliers.

Tirage au charbon, impression des épreuves photographiques inaltérables dites épreuves au charbon.

On reconnut dès le principe l'altérabilité des épreuves imprimées avec des sels d'argent; je pensais donc comme beaucoup d'autres à y apporter remède, lorsque, en 1855, je reconnus que la lumière rendait insolubles dans l'eau chaude la gélatine et dans l'eau froide l'albumine, la gomme, etc., quand on les exposait à la lumière en présence du bichromate de potasse. L'idée me vint d'ajouter à ces mixtions une matière colorante inerte, insoluble dans l'eau et très-finement pulvérisée, telle que l'encre de Chine, le noir de bougie, la sépia, etc., afin de l'emprisonner dans la matière organique rendue insoluble pour former les noirs du dessin, tandis que les parties non insolées se dissolvant dans l'eau et entraînant la couleur en produiraient les blancs.

Dans mes premiers essais, je préparais une surface de papier avec une mixtion composée de gélatine ou d'albumine, de bichromate de potasse dissous dans l'eau et d'une matière colorante insoluble, mais finement broyée; après dessiccation dans l'obscurité, j'impressionnais cette couche à travers un négatif photographique, je lavais à l'eau froide s'il s'agissait d'albumine, etc., ou à l'eau chaude pour la gélatine; alors toutes les parties protégées de l'action lumineuse se dissolvaient entraînant la couleur, et celles devenues insolubles restaient adhérentes au papier, emprisonnant la couleur, et formaient un dessin inaltérable.

Les clichés de dessins aux traits réussissaient mieux que ceux avec des demi-teintes, et cela lorsque la couche sensible était plus mince. On reconnut bientôt que le manque de demi-teintes dans ce nouveau mode de tirage photographique provenait uniquement de ce que, l'impression lumineuse partant de la surface de la couche, l'insolubilité n'était que superficielle et pelliculaire dans les

demi-teintes du dessin, lesquelles disparaissaient, lors du lavage, avec les parties inférieures restées solubles. On eut alors l'idée d'employer des couches épaisses de mixtion de gélatine bichromatée additionnée de couleur et de retenir toutes les parties impressionnées, en versant à la surface de la gélatine une couche de collodion. Après dissolution des parties non modifiées par la lumière, l'image au charbon restée adhérente au collodion était fixée sur une feuille de papier gélatiné; c'était là, bien certainement, un grand perfectionnement apporté à mon procédé; depuis, on est parvenu à le rendre entièrement pratique. Maintenant, on trouve des papiers préparés avec de la gélatine additionnée de couleurs diverses. Pour les employer, on les applique pendant quelques minutes à la surface d'une dissolution de bichromate de potasse à 4 pour 100, on les laisse sécher à l'abri de la lumière et on les impressionne dans un châssis-presse à travers le cliché négatif, pendant un temps connu par expérience ou indiqué par un photomètre. Pour développer l'image, on applique le côté impressionné sur un papier albuminé traité par l'alcool pour rendre l'albumine insoluble, si l'image doit y rester fixée, ou bien d'une couche de caoutchouc si l'on veut reporter cette image sur une seconde feuille de papier gélatiné : l'image est développée à l'eau chaude, qui dissout la gélatine colorée qui n'a pas été modifiée par la lumière. On laisse sécher cette épreuve pour lui donner du corps, puis on la mouille et l'on applique sur sa surface une feuille de papier gélatiné. Après dessiccation, on plonge le tout dans de la benzine, qui dissoudra le caoutchouc et abandonnera l'épreuve au papier gélatiné. On peut aussi, ce qui est préférable, mouiller le papier gélatino-bichromaté ayant reçu l'impression et l'appliquer sur une glace enduite de cire ou d'acide stéarique dissous dans l'alcool et recouvert d'une couche de collodion. Après adhérence, on plonge le tout dans l'eau chaude : le papier se détache, lais-

sant sur la plaque de verre la couche de gélatine colorée, qui se dissout peu à peu dans toutes les parties que la lumière n'a pas modifiées, tandis que celles devenues insolubles en quantité proportionnelle à la lumière qui a traversé chaque partie du cliché restent sur la glace, où elles forment l'image. Après dessiccation de cette image, on la plonge dans de l'eau d'alun et l'on y applique une feuille de papier gélatiné qui, après dessiccation, se détache, emportant l'image avec la couche de collodion.

Ce procédé de tirage des épreuves photographiques est pratique et économique; il peut également être employé en petit ou industriellement : on s'en sert dans tous les pays. Il fournit des épreuves monochromes de quelque couleur que l'on voudra. Ces épreuves sont inaltérables, lorsque l'on se sert de couleurs elles-mêmes inaltérables, telles que l'encre de Chine, la sépia, etc.

Ainsi que je l'avais prévu et indiqué, dès le principe, il a permis de produire des photographies aux couleurs diverses dans le genre des aquarelles et même de la peinture à l'huile, en superposant et repérant plusieurs épreuves obtenues avec des clichés convenablement modifiés du même sujet. Mais, si ce moyen donne des épreuves qui satisfont la vue, si le but commercial est atteint, le grand problème scientifique de la Photographie des couleurs ne l'est pas : ce que l'on fait là n'est pas de l'Héliochromie, mais seulement de la Chromophotographie.

Impression aux poudres sèches de couleur, par le perchlorure de fer et l'acide tartrique. (Deuxième procédé au charbon.)

En 1860, étudiant l'action de la lumière sur un mélange de perchlorure de fer et d'acide tartrique dissous dans l'eau et coulé sur glace dépolie, où il forme en séchant une couche amorphe, sèche et non poisseuse, j'ai remarqué

qu'après impression à travers un négatif, qu'en tous les endroits où la lumière avait agi, du protochlorure s'y était formé, que l'humidité ambiante s'y condensait et qu'elle pouvait retenir les poudres que l'on promenait avec un pinceau à la surface de la glace, et cela en proportion de la quantité de lumière qui avait modifié la couche de mélange, tandis que les parties non impressionnées restaient sèches et ne prenaient pas de couleur. J'imaginai donc le procédé suivant, qui fournit aussi des épreuves photographiques inaltérables : je prépare la surface de verres dépolis avec une dissolution à 11 pour 100 de perchlorure de fer du commerce, et de 5 pour 100 d'acide tartrique; après dessiccation spontanée et à l'abri de la lumière, j'impressionne à travers un négatif, pendant quelques minutes au soleil; puis à une lumière non photogénique je retire le verre dépoli du châssis-presse, et je passe, avec un blaireau, de la poudre de charbon ou toute autre couleur en poudre, sur la surface impressionnée. Cette couleur ne tarde pas à adhérer aux parties qui ont été insolées, et en quantité correspondant à la lumière qui a traversé le cliché; en continuant donc cette opération, on obtiendra une image photographique complète. Je recouvre cette image d'une couche de collodion normal à 4 pour 100 de coton soluble, je plonge la plaque dans l'eau jusqu'à ce que l'aspect graisseux ait disparu, je verse sur le collodion de l'eau légèrement acidulée, et, après un nouveau lavage à l'eau ordinaire, j'applique sur l'image un papier mouillé plus petit que le dessin, je rebrousse tout autour la couche de collodion, et j'enlève, par un angle, le papier qui emporte en même temps que le collodion le dessin au charbon qui y adhère; on reporte aussitôt cette couche de collodion sur un papier gélatiné d'un côté seulement, et le dessin s'y trouve fixé entre la couche de gélatine et celle de collodion.

Ce procédé m'a fourni de très-belles épreuves; il est

peu dispendieux et très-pratique, mais on lui préfère le procédé à la gélatine bichromatée, que j'ai précédemment décrit. On emploie ce procédé au perchlorure de fer et à l'acide tartrique, ainsi que je l'ai pratiqué et enseigné le premier, pour les épreuves que l'on veut vitrifier, soit sur vitraux, soit sur émaux.

Vitraux et émaux photographiques.

Je n'ai pas été le premier à faire des émaux photographiques, puisque l'on en faisait longtemps avant 1860, mais par un procédé qui jusqu'à ce jour est encore inconnu, ou qui du moins n'a jamais été décrit clairement et en entier par son auteur.

La possibilité d'obtenir des épreuves photographiques en poudre quelconque m'a permis de fixer par la fusion ces épreuves sur verre pour vitraux et sur plaques d'émail, ainsi que je l'ai fait en créant des manipulations entièrement nouvelles.

1° Pour obtenir des vitraux, je prépare le verre avec le mélange de perchlorure de fer et d'acide tartrique, j'expose à la lumière à travers le cliché et je développe l'image avec des couleurs vitrifiables ou bien des oxydes colorants que l'on recouvre d'une légère couche de fondants avant de passer le tout au feu de moufle; au lieu d'opérer directement sur la plaque de verre où doit être fixée l'image, je puis opérer sur glace comme pour les épreuves au charbon, y reprendre l'image avec une couche de collodion et la reporter sur le verre où elle doit être fixée par le feu.

2° Pour opérer sur émaux bombés, j'obtiens toujours l'épreuve sur verre dépoli sensibilisé au perchlorure et acide tartrique, je la développe avec de la couleur vitrifiable et je coule à sa surface une couche de collodion, je la lave avec de l'eau ordinaire et ensuite à l'eau légèrement acidulée pour enlever la préparation sensibilisatrice,

j'y applique un papier mouillé et j'enlève l'image et découpe le papier selon la grandeur de la plaque d'émail qui a été placée dans un bain d'eau sucrée à 4 pour 100, je fais surnager la couche de collodion, et en relevant l'émail, j'y place convenablement l'image et je laisse sécher le tout spontanément. Avant de passer au feu de moufle, il faut détruire la couche de collodion qui ne serait pas détruite par le feu, sans altérer le dessin : je la fais donc disparaître auparavant; dans ce but, je plonge l'émail dans de l'acide sulfurique concentré, et après quelques minutes je l'en retire et je lave l'émail à l'eau ordinaire, puis à l'eau distillée, et je le laisse sécher avant de cuire la plaque d'émail dans un moufle d'émailleur. Pour éviter le traitement par l'acide sulfurique, qui dissout le collodion, mais qui peut altérer certaines couleurs ou composés vitrifiables, on peut, au lieu de mettre l'image en poudre de couleur, en contact immédiat de la surface d'émail, l'y placer de façon que le collodion soit en contact, et que la couleur soit en dessus. On pourra ainsi, après dessiccation spontanée, soumettre l'émail au feu de moufle, sans craindre l'altération de l'image.

Ce procédé, dont le principe et le mode d'opérer m'appartiennent, a été pratiqué, par moi, à Paris, et je l'ai enseigné à un grand nombre d'élèves qui l'exploitent actuellement dans tous les pays.

SUR LE DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE CONTENU DANS LES EAUX ;

PAR M. AUGUSTE HOUZEAU.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 7 août 1876.

Il n'est peut-être pas de question dont l'étude ait plus exercé la sagacité des chimistes éminents que le dosage de l'acide carbonique contenu dans les eaux. Nous avons vu tour à tour MM. Bunsen, Peligot, Boussingault, etc., proposer des méthodes un peu différentes quant au mode opératoire, mais semblables sous le rapport du principe, la détermination de l'acide carbonique à l'état gazeux.

Il est vrai que d'autres savants préfèrent employer la méthode indirecte, et beaucoup plus longue, qui consiste à précipiter l'acide carbonique total par le chlorure de baryum ammoniacal, et à calculer l'acide carbonique, d'après la proportion de baryum demeurée soluble dans l'acide chlorhydrique, après le lavage complet des carbonates et sulfates barytiques précipités.

La méthode que je propose aujourd'hui est simple et rapide. Elle consiste à dégager successivement à l'état gazeux l'acide carbonique libre et l'acide carbonique combiné, à l'absorber par 5 centimètres cubes d'une liqueur zincosodique titrée (1). L'acide est ensuite évalué volumétriquement par la méthode que j'ai fait connaître (2).

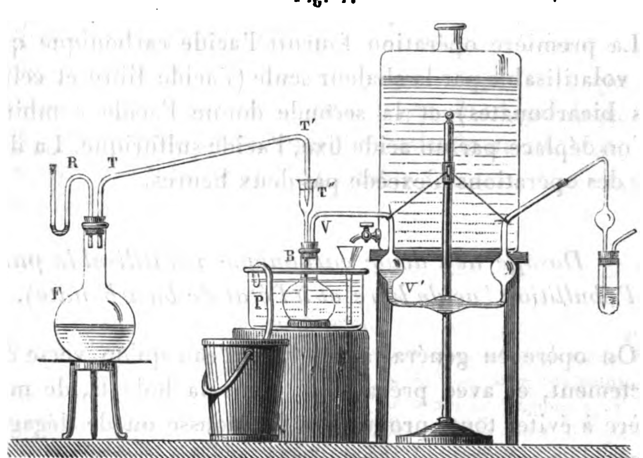
(1) A la rigueur, on peut se servir d'une dissolution de soude ordinaire marquant 36 degrés B. (densité : 1,334), étendue de quatre fois son volume d'eau distillée; mais, dans ce cas, il faut être certain que la quantité de soude employée sera en excès par rapport à l'acide carbonique à dégager.

(2) A. HOUZEAU, *Dosage volumétrique de l'acide carbonique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 414).

MODE OPÉRATOIRE

L'appareil se compose, ainsi que le représente la figure ci-jointe, d'une fiole à fond plat F de 750 centimètres cubes de capacité, fermée par un bouchon en caoutchouc qui donne passage à deux tubes. L'un d'eux est recourbé en S et son extrémité extérieure R se clôt hermétiquement par un bouchon; l'autre, le tube TT′, d'une longueur de $0^m,50$ (diamètre $0^m,01$), s'ajuste, à l'aide d'un bouchon également en

Fig. 1.



caoutchouc, à un tube à entonnoir T″, long d'environ $0^m,28$ et dont l'extrémité légèrement effilée plonge dans le ballon B, à quelques millimètres du fond. Ce ballon B a une capacité de 210 centimètres cubes et porte sur son col un trait qui indique exactement une jauge de 200 centimètres cubes.

Son bouchon, toujours en caoutchouc, donne passage à un tube Will ordinaire VV′.

Le ballon B repose, dans un vase P contenant environ

6 litres d'eau froide (¹), sur un cercle en plomb ou en toute autre substance, et on l'y maintient à l'aide d'une lame de plomb, du poids de 500 grammes, contournée en fer à cheval qu'on place à la naissance du col du ballon.

Quand on se sert du gaz comme mode de chauffage, il est utile de faire reposer la fiole F sur une large plaque de tôle mince de forme circulaire (diamètre $0^{m},20$), qui reçoit directement la flamme des becs Bunsen. On évite ainsi la condensation de la vapeur d'eau sur la fiole.

Le dosage de l'acide carbonique total contenu dans une eau comprend deux opérations successives qui s'effectuent sur la même prise de liquide.

La première opération fournit l'acide carbonique qui est volatilisable par la chaleur seule (l'acide libre et celui des bicarbonates) et la seconde donne l'acide combiné qu'on déplace par un acide fixe, l'acide sulfurique. La durée des opérations n'excède pas deux heures.

I. — *Dosage de l'acide carbonique volatilisable par l'ébullition (acide libre et à l'état de bicarbonate).*

On opère en général sur $\frac{1}{2}$ litre d'eau qu'on verse directement, et avec précaution, dans la fiole F, de manière à éviter toute production de mousse ou de dégagement de gaz.

La fiole est munie de son bouchon, après qu'on a introduit dans le petit tube en S $\frac{1}{2}$ centimètre cube d'eau distillée pour intercepter le passage de l'air et qu'on l'a en outre fermé par son bouchon R.

A l'aide d'une pipette, on prélève exactement 5 centi-

(¹) Laquelle eau doit être abondamment renouvelée pendant la distillation (environ 10 litres par heure) si l'on veut éviter une perte d'acide carbonique.

mètres cubes de liqueur zincosodique titrée ([1]) dont un tiers est versé par le tube à entonnoir dans le ballon B, et les deux autres tiers dans le tube Will. On lave avec un peu d'eau distillée la partie de ce tube qui doit être mouillée par le passage de la soude, afin d'augmenter le volume de la dissolution sodique; puis on ajuste hermétiquement le ballon B à la fiole F par l'extrémité des tubes T' et T'', opération qui est facilitée par l'emploi du bouchon en caoutchouc. On procède ensuite au chauffage de l'eau.

Lorsque celle-ci commence à bouillir, on doit modérer le feu, afin d'éviter des pertes qui seraient occasionnées par un dégagement trop rapide de gaz carbonique à travers la soude titrée. C'est le moment le plus critique de l'opération. Aussi est-il prudent, pour juger du degré de confiance qu'on peut avoir dans l'exactitude du résultat, de faire suivre le tube Will d'un témoin très-léger contenant 1 centimètre cube d'eau de baryte ([2]).

([1]) On prépare cette liqueur en dissolvant à chaud 1 gramme d'oxyde de zinc sec dans environ 200 centimètres cubes de lessive de soude du commerce marquant 36 degrés B. (densité : 1,334), ou dans une solution de même volume préparée avec 10 grammes de soude en fragments, et en ajoutant à la liqueur, après refroidissement, la quantité d'eau nécessaire pour faire 1 litre. La condition essentielle que doit remplir cette liqueur alcaline, c'est qu'à la dose de 1 centimètre cube elle n'exige pas plus de 29 à 31 centimètres cubes d'acide titré pour être neutralisée, c'est-à-dire qu'elle ne renferme pas une quantité de soude libre supérieure à 87 milligrammes.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, on peut faire usage de soude ordinaire lorsqu'on opère sur des eaux dont la composition en carbonates est à peu près connue, comme les eaux de sources et de rivières.

L'addition de l'oxyde de zinc n'a lieu que pour avertir l'opérateur lorsqu'il existe un excès d'acide carbonique par rapport à la soude employée.

([2]) Ainsi que le représente la figure, le tube qui plonge dans la baryte du témoin doit être long (environ $0^{m},20$) et porter à sa partie supérieure une boule destinée à empêcher la projection de l'eau de baryte dans l'appareil à soude, lorsque des absorptions subites se manifestent. Géné-

Dès que la vapeur d'eau commence à se condenser dans le ballon B, on augmente le feu de façon à avoir une ébullition régulière et très-soutenue, qu'il est nécessaire d'ailleurs de prolonger jusqu'à ce qu'il y ait 160 à 170 centimètres cubes d'eau condensée dans le ballon.

Un point de repaire, tracé d'avance au vernis noir sur le col du ballon, permet d'apprécier aisément ce volume.

L'expérience a en effet montré qu'il fallait au moins distiller le tiers du volume de l'eau employée pour recueillir la totalité de l'acide carbonique existant à l'état de combinaison avec les carbonates terreux (1).

---

ralement le témoin n'est utile que dans les premiers moments de l'ébullition de l'eau.

Je rappelle encore la nécessité de refroidir le ballon B par une abondante circulation d'eau fraîche.

(1) Voici d'ailleurs le résultat des expériences, qui justifie cette opinion :

I. — Eau de source (500 centimètres cubes).

Acide carbonique volatilisable par la chaleur seule.

	Volume recueilli.	Acide carbonique dosé.
	cc	mg
Première eau de condensation..................	50	24,8
Deuxième eau de condensation......	53	10,1
Troisième eau de condensation	55	2,8
Quatrième eau de condensation....	50	0,0
Cinquième eau de condensation.	55	0,0
Soit, volume total de l'eau ayant entraîné par la totalité de l'acide carbonique volatilisable....	158	37,7

II. — Eau de source (500 centimètres cubes).

Acide carbonique volatilisable par la chaleur seule.

Eau de condensation recueillie en une seule fois.	170	38,9
Acide carbonique volatilisable par la chaleur en présence d'un acide fixe.		
Eau de condensation recueillie en une seule fois.	160	35,2
Résumé :		
Eau de condensation recueillie dans les deux opérations................................	330	74,1

(*Voir* la fin de la Note à la page suivante.)

L'expulsion de l'acide libre ou de celui qui est rendu libre par un acide fixe est plus facile et nécessite généralement une ébullition moins prolongée. Lorsqu'on a recueilli environ 160 centimètres cubes d'eau condensée, on éteint le feu, et l'on débouche le tube en S au moment où l'absorption de l'eau du ballon B paraît imminente dans le tube à dégagement de la fiole F. On laisse refroidir pendant dix minutes, puis on ferme à nouveau le tube en S et l'on rallume le feu afin de renvoyer dans le ballon B et le tube Will une quantité suffisante d'air [1] pour renouveler leur atmosphère et faire absorber par la soude les petites quantités d'acide carbonique que cette atmosphère aurait retenues. On éteint définitivement le feu lorsque, l'ébullition ayant repris son cours, il ne reste plus sensiblement d'air dans l'intérieur de la fiole, ce que le bruit strident de la condensation de la vapeur indique toujours. On ouvre de nouveau le tube en S et l'on enlève le ballon B avec son contenu et ses deux tubes. L'opération du dégagement total de l'acide carbonique libre ou existant

---

III. — MÊME EAU DE SOURCE (500 centimètres cubes additionnés d'acide sulfurique dilué).

Acide carbonique total dosé en une seule opération.

	Volume recueilli.	Acide carbonique dosé.
	cc	mg
Eau de condensation recueillie en une seule fois.	130	74,4

IV. — EXPÉRIENCE SYNTHÉTIQUE.

Eau distillée bouillie, 500 *centimètres cubes, auxquels on ajoute à l'état de carbonate de soude pure* 124mg,5 *d'acide carbonique.*

Après addition d'un léger excès d'acide sulfurique dilué, on opère la distillation.

Première eau de condensation..................	100	120,6
Deuxième eau de condensation..................	100	1,3

(1) Les traces d'acide carbonique que cet air apporte sont négligeables.

à l'état de combinaison avec les carbonates terreux est terminée. Nous dirons tout à l'heure comment on procède à la détermination du gaz absorbé par la soude.

II. — *Dosage de l'acide carbonique volatilisable par la chaleur en présence d'un acide fixe (acide à l'état de carbonate).*

On remplace simplement le ballon B avec ses tubes, par un autre ballon identique contenant 5 centimètres cubes de soude titrée, répartis comme nous l'avons dit plus haut. On introduit dans la fiole F, par le tube en S, 5 à 10 centimètres cubes d'une solution sulfurique au dixième (1 partie d'acide à 66 degrés et 9 parties d'eau, en volume) et l'on continue l'opération en faisant bouillir le liquide exactement comme il vient d'être dit. L'expérience est terminée quand on a recueilli 160 centimètres cubes d'eau.

III. — *Détermination du titre de la soude.*

Après les opérations précédentes, qui ont pour but, ainsi qu'on vient de le voir, d'expulser la totalité de l'acide carbonique contenu dans l'eau à examiner, on procède à la détermination même de l'acide absorbé par la liqueur alcaline [1].

A cet effet, on débouche le ballon B, et, à l'aide d'une

---

[1] Le plus généralement, quand on opère sur les eaux de source, de rivière, etc., la soude, après l'absorption de l'acide carbonique, n'a pas précipité d'oxyde de zinc, à cause de la faible teneur de ces eaux en acide carbonique. Mais, si le phénomène de la précipitation de l'oxyde de zinc se présentait, comme cela arrive avec des liquides riches en acide carbonique, il faudrait ajouter à la soude déjà employée, avant de la traiter par le chlorure de baryum, une nouvelle prise de 5 centimètres cubes de soude titrée, pour redissoudre l'oxyde de zinc et détruire le bicarbonate qui aurait pu se former.

pipette remplie d'eau pure, on lave à l'intérieur comme à l'extérieur le tube à entonnoir, en faisant tomber l'eau de lavage dans le ballon même. On verse ensuite dans ce ballon le contenu du tube à boules Will, ainsi que les eaux de lavage. On ajoute à la totalité du liquide alcalin, ainsi recueilli, 3 centimètres cubes, c'est-à-dire un excès, d'une dissolution de chlorure de baryum neutre, saturée à la température ordinaire (+ 15°), et l'on remplit exactement avec de l'eau pure le volume de 200 centimètres cubes qu'indique un trait de lime placé sur le col du ballon. On bouche, et, en renversant plusieurs fois de haut en bas le ballon, on mélange intimement le liquide. Après un repos de vingt à trente minutes, il y a un volume suffisant de liqueur très-éclaircie pour qu'on puisse en prélever aisément, avec une pipette à long bec [1] (long d'environ $0^{m},15$), 50 centimètres cubes qu'on titre à la manière ordinaire, avec un acide sulfurique dont 1 centimètre cube contient $4^{mg},46$ SO^3, HO, et représente :

Acide carbonique { en poids.. $2^{mg},00$. / en volume. $1^{cc},02$.

La différence entre l'acide employé pour saturer 5 centimètres cubes de la soude normale *avant* et *après* l'absorption de l'acide carbonique indique l'acide titré qui a été remplacé par une quantité équivalente de gaz carbonique.

Le point important dans ce titrage, c'est de n'opérer que sur une liqueur alcaline entièrement limpide et de ne con-

---

(1) Afin de ne pas troubler la liqueur pendant qu'on fait la prise de 50 centimètres cubes, ce qui arriverait infailliblement, si le liquide subissait un temps d'arrêt pendant son ascension dans la pipette, il ne faut pas simplement aspirer comme lorsqu'il s'agit de prises d'un faible volume (5 ou 10 centimètres cubes), mais accomplir une véritable succion qui détermine un vide suffisant dans la pipette.



sidérer le titrage comme bon que lorsque, après avoir rougi par l'acide titré, la liqueur redevient bleue pendant le temps qu'on met à lire sur la burette le volume de l'acide employé.

Le résumé suivant d'un dosage d'acide carbonique opéré sur une eau de source complétera, par quelques détails, l'instruction ci-dessus.

Eau normale employée à $+16^{\circ} = 500^{cc}$.

I. — *Dosage de l'acide carbonique volatilisable par l'ébullition seule (acide carbonique libre et à l'état de bicarbonate.)*

Soude au zinc employée, 5 centimètres cubes exigeant $126^{cc},0$ acide titré.

Liquide condensé dans le ballon jaugé, $165^{cc} + 3^{cc}$ de solution de chlorure de baryum + eaux de lavage = volume total : 200^{cc}.

Prélevé, 50 centimètres cubes ou $\frac{1}{4}$ du volume total (200^{cc}), qui ont exigé :

Acide titré, $26^{cc},65$.

Soit, titre réel pour 200 centimètres cubes de liqueur ou 5 centimètres cubes de soude employés :

$$26^{cc},65 \times 4 = 106^{cc},60 \text{ acide titré.}$$

Résumé :

Titre de 5 centimètres cubes soude normale.

	Acide titré.	
	cc	
Avant (¹) l'absorption de l'acide carbonique.	126,0	
Après »	106,6	
		CO^2
Différence représentant l'acide titré qui a été remplacé par CO^2....................	19,4	= 38,8 mg

(¹) Le titre de la soude *avant* l'action de l'acide carbonique doit s'effectuer de la même manière qu'après cette action. On verse 5 centimètres cubes de la soude au zinc dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes, on ajoute 3 centimètres cubes d'une solution saturée de chlorure de baryum neutre et ensuite une quantité suffisante d'eau distillée *bouillie* pour obtenir 200 centimètres cubes. Seulement, à cause de la lenteur que

II. — *Dosage de l'acide carbonique volatilisable par l'ébullition en présence d'un acide fixe (acide à l'état de carbonate).*

Résumé :

Titre de 5 centimètres cubes soude normale.

	Acide titré.	
Avant l'absorption de l'acide carbonique....	126,0 cc	
Après »	108,4	
Différence représentant l'acide titré qui a été remplacé par CO^2....................	17,6 =	CO^2 35,2 mg

CONCLUSION.

500 centimètres cubes de l'eau essayée contiennent :

Acide carbonique libre ou à l'état de bicarbonate...	38,8 mg
Acide à l'état de carbonate....................	35,2
Acide carbonique total............	74,0

Contrôle de la méthode.

Le degré de confiance qu'on peut accorder à cette méthode est justifié par les résultats concordants de deux séries d'essais de natures différentes.

Dans une première série, on a ajouté à $\frac{1}{2}$ litre d'eau distillée bouillie une quantité déterminée d'acide carbonique mise sous forme de solution titrée de carbonate de soude pure qu'on a ensuite décomposé par de l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$.

---

mettent à se déposer les traces de carbonates et de sulfates que cette soude peut contenir, il est important de ne faire la prise de 50 centimètres cubes destinée à la saturation par l'acide que longtemps après (environ deux heures). Le volume de l'acide titré employé pour saturer les 50 centimètres cubes de la liqueur alcaline étant multiplié par 4 représente le titre même des 5 centimètres cubes de la soude ($50^{cc} \times 4 = 200^{cc}$, liquide total contenant 5 centimètres cubes de soude).

Voici les résultats obtenus :

	I.	II.	III.	IV.
	mg	mg	mg	mg
Acide carbonique mis...	25,0	49,3	80,0	124,5
» trouvé.	24,5	48,7	80,1	121,9

Dans l'autre série, on a opéré sur une eau naturelle, mais en exécutant deux dosages consécutifs et séparés sur la même eau [1] (500 centimètres cubes).

	I.	II.	III.
Acide carbonique libre et à l'état de bicarbonate............	38,8	39,2	»
Acide carbonique à l'état de carbonate................	35,2	35,5	»
Acide carbonique total....	74,0	74,7	74,4 [2]

L'analyse des eaux gazeuses peut s'effectuer de la même manière. Il suffit de n'opérer que sur 50, 100 ou 200 centimètres cubes du liquide gazeux [3] et de les étendre d'une quantité convenable d'eau distillée bouillie de manière à avoir $\frac{1}{2}$ litre.

La méthode est en outre applicable à l'analyse des carbonates, ainsi qu'à celle des liquides qui ne peuvent émettre d'autre gaz acide que le gaz carbonique [4].

---

[1] L'ammoniaque que toutes les eaux naturelles contiennent, et dont M. Chevreul a signalé le premier la présence, ne saurait apporter d'erreur appréciable dans le dosage de l'acide carbonique, puisqu'en moyenne, d'après M. Boussingault, les eaux de source et de rivière n'en renferment guère que 1 à 2 dixièmes de milligramme par litre; mais il n'en serait plus de même pour certaines eaux, par exemple des eaux de puits imprégnées accidentellement de carbonate d'ammoniaque.

[2] Obtenu en une seule opération, en faisant bouillir de suite l'eau additionnée d'acide sulfurique.

[3] De manière à n'avoir à absorber qu'environ 150 milligrammes d'acide carbonique.

[4] C'est par ce moyen que j'ai reconnu que 100 centimètres cubes d'eau de Seltz artificielle, c'est-à-dire la quantité qu'ordinairement, pendant les repas, on verse dans les verres à boire, contenaient, une fois recueillis dans le verre, $0^{gr},355$ ou 181 centimètres cubes d'acide carbonique réel.

RECHERCHES SUR LA MANNITE,

AU POINT DE VUE DE SES PROPRIÉTÉS OPTIQUES;

PAR MM. A. MÜNTZ ET E. AUBIN.

La mannite ne possède pas de pouvoir rotatoire appréciable; cependant un pouvoir rotatoire latent paraît exister en elle : en effet, ses dérivés sont généralement optiquement actifs, et elle peut le devenir elle-même sous l'influence de certains sels.

M. Loir a, le premier ([1]), appelé l'attention sur l'action qu'exercent sur la lumière polarisée les dérivés de la mannite; il a pensé que la mannite elle-même devait être active, quoique d'une manière tellement faible que les moyens d'observation habituels ne suffisaient pas pour le constater.

Plus tard, M. Vignon ([2]) a constaté que le borax, qui, suivant Biot, augmente dans une forte proportion le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique, a une action remarquable sur la mannite en y développant, par sa présence, un pouvoir rotatoire dextrogyre assez élevé. M. Vignon conclut de ses expériences que la mannite possède un pouvoir rotatoire dextrogyre de $0^\circ,8$. Cependant il ne vérifie pas son hypothèse par une observation directe, croyant avec raison, selon nous, qu'en augmentant la longueur de la colonne de liquide et la proportion de mannite dissoute, les erreurs attribuables à des traces d'impuretés augmenteraient dans le même rapport que la déviation mesurée et que, par suite, en opérant sur une longue colonne de liquide, la sécurité n'était pas plus grande qu'en observant sous une épaisseur moindre.

([1]) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1861, p. 113.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. II, p. 433.

M. G. Bouchardat, qui a étudié un grand nombre de dérivés de la mannite ([1]), a constamment trouvé qu'ils possédaient l'activité optique. Dans des expériences faites sur des mannites de diverses provenances, il a constaté que non-seulement le borax, mais aussi d'autres borates faisaient naître dans ce sucre une action dextrogyre, tandis que la soude lui imprimait un pouvoir rotatoire lévogyre.

M. Bouchardat s'est efforcé de déterminer directement le pouvoir rotatoire de la mannite. Ses premières expériences, faites, cependant, dans des conditions assez favorables (longueur de la colonne observée, 400 millimètres; mannite pour 100 de dissolution, 33), ne lui ont pas donné un résultat favorable à l'existence de l'activité optique. Cependant ses expériences ultérieures, faites en observant des dissolutions de mannite sous une épaisseur de 3 mètres, lui font admettre qu'elle exerce, comme M. Bichat l'avait pensé, une action réelle, quoique très-faible. M. Bouchardat conclut de ses déterminations que la mannite possède un pouvoir rotatoire lévogyre de $0^{\circ},25$. Mais nous retrouvons ici l'objection qui a fait reculer M. Vignon devant l'observation directe. Il suffit, en effet, d'une trace de matière lévogyre ou même d'une trace de certaines substances minérales inactives, contenues à l'état d'impureté dans la mannite, pour produire une déviation de l'ordre de grandeur des déviations obtenues par M. Bouchardat. Nous hésitons donc à adopter sa manière de voir, et nous considérons la mannite comme un corps ne possédant pas d'action sur la lumière polarisée, mais pouvant en acquérir une sous certaines influences.

Nous nous appuyons dans cette appréciation sur les analogies qu'offre la mannite avec la dulcite et la sorbite.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 100.

Les borates ne sont pas les seuls sels qui développent dans la mannite l'activité optique : le carbonate et le sulfate de soude, le chlorure de sodium, etc., jouissent de la même propriété.

Exemples. — La dissolution contient pour 100 :

	Déviation.
1. Mannite, 10	—0,1
2. Mannite, 10; carbonate de soude supposé anhydre, 15	+4,5
3. Mannite, 10; chlorure de sodium sec, 25	+1,8
4. Mannite, 10; sulfate de soude supposé anhydre, 12	+0,7

M. Bouchardat a trouvé que le borate de soude forme avec la mannite une véritable combinaison. Nous ne pensons pas que tel soit le cas avec tous les sels qui rendent la mannite active. Il suffit, en effet, d'évaporer à sec le mélange des deux substances et de traiter par l'alcool bouillant le résidu pulvérisé pour en éliminer la mannite.

Les alcalis, potasse, soude, chaux, magnésie, baryte, etc., développent un pouvoir rotatoire lévogyre. Mais là encore ce n'est que par leur présence qu'agissent les alcalis, sans imprimer une modification permanente à la mannite. En effet, il suffit de saturer l'alcali pour que le pouvoir rotatoire lévogyre disparaisse et que l'on voie apparaître à la place une légère déviation s'exerçant à droite et due à l'action sur la mannite du sel qui prend naissance par la saturation.

L'ammoniaque, contrairement aux autres alcalis, fait dévier à droite.

Exemples. — La dissolution contient pour 100 :

	Déviation.
1. Mannite, 10	—0,1
2. Mannite, 10; potasse caustique hydratée, 10	—4,[illegible]
Après saturation par l'acide acétique	+1,0

	Déviation.
3. Mannite, 10; soude caustique hydratée......	—4,5
Après saturation par l'acide acétique.........	+1,2
4. Mannite, 10; chaux supposée anhydre, 1,995 (¹).	—1,2
Après saturation par l'acide acétique.......	+0,1
5. Mannite, 10; magnésie, 0,05 (²)...........	—0,4
Après saturation par l'acide acétique........	—0,1
6. Mannite, 10; baryte jusqu'à saturation.......	—0,8
7. Mannite, 10; ammoniaque à 95 degrés de densité, 60..............................	+1,0

Les acides, même existant en forte proportion dans la dissolution de mannite, ne paraissent pas produire une action du même genre sur ce sucre.

Exemples. — La dissolution contient pour 100 :

	Déviation.
1. Mannite, 10..........................	0,0
2. Mannite, 10; acide sulfurique $SO^3.HO$, 25....	—0,1
3. Mannite, 10; acide acétique cristallisable, 20..	0,0

La mannite sur laquelle ont porté ces essais était obtenue par la fermentation; celle extraite des champignons donne le même résultat. On doit, pensons-nous, considérer ce corps comme doué d'un pouvoir rotatoire dissimulé, et lui appliquer les mêmes idées qu'aux autres corps, présentant les phénomènes de dyssimétrie moléculaire.

La mannite, qui paraît sans action par elle-même sur la lumière polarisée, a donc la propriété d'acquérir, sous l'influence de certains corps et sans subir de modification moléculaire durable, un pouvoir rotatoire qui, tantôt

(¹) La dissolution de mannite avait été agitée avec un excès de chaux éteinte. M. Berthelot a montré (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLVI, p. 173) qu'une dissolution de mannite dissout la chaux.

(²) La dissolution de mannite a été agitée avec un excès de magnésie calcinée.

s'exerce à droite, tantôt à gauche. Cette propriété peut être caractérisée par la dénomination de *pouvoir rotatoire indifférent* et s'appliquer aux corps qui, selon les influences, ou bien n'ont aucune action sur la lumière polarisée, ou bien peuvent en acquérir une, tantôt lévoygre, tantôt dextrogyre, et cessant dès que la cause agissante disparaît, ce corps se retrouvant, après l'élimination de la substance qui provoque l'action, absolument identique à ce qu'il était à l'origine. Il est utile de rappeler ici, comme offrant de l'analogie avec les faits que nous décrivons, que déjà Biot ([1]) avait observé qu'un même corps (l'acide tartrique droit) pouvait avoir, d'une manière passagère, son pouvoir rotatoire considérablement augmenté ou diminué jusqu'à changer de sens, et que M. Pasteur ([2]) a vu l'asparagine, l'acide aspartique, l'acide malique présenter, suivant les corps en présence, une action dextrogyre ou lévogyre.

M. Pasteur, dans une série de Mémoires qui font époque dans la Science ([3]), a montré qu'un certain nombre de corps actifs ont deux homologues de propriétés à peu près identiques, l'un d'une action inverse sur la lumière polarisée, l'autre sans action. Dans la série des alcools supérieurs formant les matières sucrées, le glucose est l'exemple le plus frappant de ce fait : il existe à l'état dextrogyre, à l'état lévogyre et à l'état inactif. D'un autre côté, on sait qu'un corps actif qui a pour origine un autre corps actif dévie dans le même sens que le corps qui lui a donné naissance le rayon de la lumière polarisée ; à moins toutefois que la constitution moléculaire n'ait été modifiée par une réaction trop énergique.

En appliquant ces deux ordres d'idées à la mannite qu'on peut obtenir en traitant certains sucres du genre des hy-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 374.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXI, p. 67.
([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série.

drates de carbone par l'hydrogène naissant ([1]), nous nous sommes posé le problème suivant :

Étant donnée de la mannite obtenue par l'hydrogénation d'un sucre dextrogyre, d'un sucre lévogyre et d'un sucre neutre, rechercher si les propriétés optiques de chacune des mannites ainsi produites sont en rapport avec les propriétés optiques du sucre générateur.

Voici les expériences faites pour résoudre cette question :

On a opéré sur le sucre interverti, sur le glucose et la lévulose préparés au moyen du sucre interverti, sur la lévulose obtenue de l'inuline du dahlia, et sur le glucose inactif de Mitscherlich.

L'hydrogénation était produite par de l'amalgame de sodium contenant de 1 à 1,5 de sodium pour 100. Pour avoir une grande surface de l'amalgame en contact avec le liquide sucré, on s'est servi de très-larges cuvettes de photographie; on saturait plusieurs fois par jour la soude formée au moyen de l'acide sulfurique dilué. Le liquide était examiné de jour en jour au point de vue de ses propriétés optiques; la liqueur de Fehling montrait quelle quantité de sucre réducteur restait dans la liqueur.

Les pouvoirs rotatoires obtenus de cette manière ne peuvent pas être considérés comme très-exacts. En effet, le dosage par la liqueur cuivrique, tel qu'il a été pratiqué, ne permet pas une évaluation très-rigoureuse de la quantité de sucre réducteur; d'un autre côté, les sels existant dans la dissolution, augmentant en proportion à mesure que l'hydrogénation avançait, influaient diversement sur les matières en présence, sucre réducteur et mannite, abaissant généralement le pouvoir rotatoire du premier, développant chez le second un pouvoir rotatoire dextrogyre.

([1]) LINNEMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, juillet 1862.



Il pouvait en outre se produire des corps intermédiaires, possédant une action sur la lumière polarisée. Ces diverses influences cependant ne sauraient être très-considérables et les nombres que nous donnons n'en représentent pas moins la marche de l'ensemble du phénomène. Quand la déviation était assez considérable, on calculait le pouvoir rotatoire; lorsqu'elle était devenue très-faible, on se bornait à l'enregistrer, le calcul du pouvoir rotatoire ne pouvant plus se faire exactement dans ces conditions. La quantité de sucre réducteur étant devenue très-faible, on saturait exactement par l'acide sulfurique, on évaporait à consistance de sirop et l'on reprenait par l'alcool à 90 degrés bouillant qui, par refroidissement, déposait une belle et abondante cristallisation de mannite. Ces cristaux fortement exprimés et recristallisés plusieurs fois dans l'alcool donnaient de la mannite parfaitement pure.

1° *Hydrogénation du saccharose.* — On a dissous près de 300 grammes de saccharose dans 3 litres d'eau. Cette solution marquait 57 degrés saccharimétriques; sa réduction sur la liqueur de Fehling était nulle; placée dans une grande cuvette, elle a été additionnée d'amalgame à 1 pour 100; après vingt-quatre heures d'action, la déviation a été de 54 degrés saccharimétriques; il y avait une légère réduction de la liqueur cuivrique.

Après quarante-huit heures, la déviation était de 53 degrés, la réduction très-faible. On a continué pendant plusieurs jours à ajouter de l'amalgame, en saturant fréquemment l'alcali formé. L'action a paru rester à peu près stationnaire. Le saccharose subit donc très-difficilement l'action de l'hydrogène naissant.

2° *Hydrogénation du sucre interverti.* — Le sucre interverti a été préparé en maintenant à une température inférieure à celle de l'ébullition du sucre de canne dissous dans l'eau acidulée par 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 d'acide sulfurique; on a saturé l'acide par du carbonate de soude et étendu la

liqueur de manière à avoir 100 grammes de sucre réducteur par litre de liqueur. On a fait agir l'amalgame de sodium. Au début, le pouvoir rotatoire [1] à la température de 16 degrés a été trouvé égal à — 23,5.

	Sucre réducteur p. 100.	Pouvoir rotatoire.
14 octobre, après 24 heures il y avait. .	9,12	— 8,8
15 » »	5,98	+ 13,6
16 » »	2,74	+ 23,8
17 » »	2,17	»
19 » »	1,24	»
20 » »	0,89	»

A partir du 17, la déviation de la liqueur s'est maintenue entre zéro et + 1° saccharimétrique.

Cette expérience fait croire au premier abord que la lévulose s'hydrogène plus facilement que le glucose ; il n'en est rien cependant, comme le montre une des expériences décrites plus loin. Si, de gauche qu'il était, le pouvoir rotatoire devient droit, ce n'est pas parce que la lévulose disparaît plus vite, mais parce que, sous l'influence de l'alcalinité, elle se transforme en un glucose inactif ; le glucose droit exerce donc à un moment donné une action prépondérante sur la déviation.

La liqueur ne contenant plus que $\frac{1}{12}$ du sucre réducteur primitif a été saturée exactement par l'acide sulfurique et évaporée ; on a séparé par cristallisation une grande partie du sulfate de soude, concentré les eaux mères à une douce chaleur jusqu'à siccité et traité le magma obtenu par l'alcool à 90 degrés bouillant, filtré la solution alcoolique qui a

---

(1) Tous les pouvoirs rotatoires ont été calculés par la formule de M. Berthelot

$$(\alpha_j) = \alpha_j \frac{V}{lp}.$$

déposé par refroidissement une abondante cristallisation de mannite parfaitement incolore, qu'on a exprimée et purifiée par de nouvelles cristallisations dans l'alcool.

3° *Hydrogénation du glucose.* — Le glucose a été préparé au moyen du sucre interverti. Le sucre de canne a été interverti à une température inférieure à 100 degrés par l'acide sulfurique à $1\frac{1}{2}$ pour 100. L'acide a été éliminé par le carbonate de baryte, et la dissolution évaporée à basse température à consistance de sirop. Au bout de quelques semaines, le sirop était pris en une masse cristalline presque incolore, qui a été alternativement exprimée et terrée à l'alcool à plusieurs reprises, et la purification a été achevée par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

			Sucre réducteur p. 100.	Pouvoir rotatoire.
15	octobre, à l'origine, la liqueur mise en contact avec l'amalgame contenait p. 100 de glucose		9,27	+ 44,4
16	»	»	7,87	+ 32,42
17	»	»	5,86	+ 30,5
19	»	»	4,05	+ 34,8
20	»	»	3,07	+ 35,3
22	»	»	1,27	»
22	»	»	0,92	»

A partir du 22 octobre, la déviation de la liqueur était comprise entre zéro et + 1, ce qui indiquerait une diminution considérable du pouvoir rotatoire. Le liquide, traité comme le précédent, a également donné une abondante cristallisation de mannite.

4° *Hydrogénation de la lévulose du sucre interverti.* — Pour préparer cette lévulose, on s'est servi du sirop de sucre interverti, d'où l'on avait séparé par expression le glucose cristallisé. On a précipité par un lait de chaux, en présence d'eau glacée ; on a lavé et exprimé le lévulate de chaux, on l'a décomposé par l'acide sulfurique très-

étendu, précipité de nouveau par la chaux et régénéré la lévulose après des lavages et des expressions rapides à basse température. Dans cette opération, on perd une quantité notable de lévulose qui, en présence de la chaux, passe partiellement à l'état de glucose inactif dont la combinaison calcaire, très-soluble, est enlevée par des lavages.

			Sucre réducteur p. 100.	Pouvoir rotatoire.
24	octobre, à l'origine la dissolution contient.		9,87	— 104,4
25	»	»	8,76	— 100,0
26	»	»	7,50	— 61,4
28	»	»	7,28	— 48,4
25	»	»	5,73	— 35,9
5	novembre	»	5,34	— 15,2
9	»	»	4,81	— 16,5
10	»	»	4,63	— 17,1

Cette expérience montre que la lévulose s'hydrogène beaucoup moins facilement que le glucose et qu'à mesure que l'action de l'amalgame se prolonge, le sucre non détruit perd une grande partie de son pouvoir rotatoire, ce qu'il faut probablement attribuer à l'action de l'alcali formé dont la saturation n'est pas immédiate. Dans cette expérience on a encore obtenu une belle cristallisation de mannite ; moins abondante toutefois que dans les précédentes.

5° *Hydrogénation de la lévulose préparée au moyen de l'inuline.* — L'inuline a été préparée en suivant le procédé indiqué par M. Schützenberger. Les tubercules de dahlia râpés ont été additionnés de 3 à 4 fois leur volume d'eau ; on a porté à l'ébullition pendant un quart d'heure, filtré sur un linge et exprimé. Le liquide refroidi a été additionné de sous-acétate de plomb, filtré, soumis à un courant d'hydrogène sulfuré pour enlever le plomb en excès et évaporé à une température inférieure à 70 degrés. On

a arrêté l'évaporation quand on a vu une pellicule se former à la surface du liquide; on a laissé l'inuline se déposer pendant plusieurs jours, on l'a lavée à l'eau froide, redissoute dans l'eau chaude, précipitée par l'alcool, lavée à l'eau alcoolisée et enfin séchée à une douce température. 100 de tubercules ont donné 7,5 d'inuline pure. Pour préparer la lévulose, on a dissous l'inuline dans 10 fois son poids d'eau bouillante qu'on a acidulée par $\frac{1}{2}$ pour 100 d'acide sulfurique; on a chauffé jusqu'à transformation complète. L'acide sulfurique a été enlevé par le carbonate de baryte.

On peut préparer la lévulose inulique à un plus grand état de pureté en chauffant à 60 degrés l'inuline dissoute dans l'eau acidulée par 5 pour 100 d'acide acétique. On reprend par l'alcool et l'on évapore la solution alcoolique dans le vide sur la chaux vive.

	Sucre réducteur p. 100.	Pouvoir rotatoire.
3 février 1876, à l'origine, la dissolution contient.	7,50	— 90,15
4 » »	3,40	— 32, 5
5 » »	1,50	+ 12, 2
7 » »	1,00	0, 0
8 » »	0,00	0, 0

On a encore obtenu une belle cristallisation de mannite. La quantité de mannite purifiée s'est élevée à plus de 20 pour 100 de la lévulose employée.

On remarque qu'à un moment donné de l'hydrogénation la déviation s'est exercée d'abord. Cela tient probablement à ce que l'une des observations a été faite en présence d'alcali non saturé, tandis que, dans tous les autres essais, elles se faisaient après la saturation de la liqueur.

La lévulose de l'inuline s'hydrogène donc facilement. Elle perd rapidement son pouvoir rotatoire.

Un exemple frappant de la rapidité avec laquelle le glucose inulique, qu'il serait peut-être rationnel d'appeler *inulose,* se transforme sous l'influence de l'hydrogène nais-

sant, nous est fourni par l'expérience suivante : une dissolution contenant 8,40 pour 100 d'inulose a donné à la température de 15 degrés une déviation à gauche de 74°,0 saccharimétriques, ce qui conduit à un pouvoir rotatoire de — 89,6. Dans l'expérience précédente, la détermination du pouvoir rotatoire sur l'inulose d'une préparation différente avait donné — 90,1.

Cette dissolution a été mise en contact avee l'amalgame de sodium à 1 ½ pour 100. Au bout de douze heures la déviation était égale à + 0,5. La proportion de glucose restant n'était plus que 0,2 pour 100.

6° *Hydrogéhation du glucose inactif.* — Pour préparer le glucose inactif, dit *glucose de Mitscherlich,* on a suivi à peu près le procédé indiqué dans le *Traité de Chimie organique* de Gerhardt ([1]). Du sucre de canne pulvérisé a été mélangé intimement avec 5 pour 100 d'eau. Ce mélange, introduit dans des tubes de verre qu'on a scellés à la lampe, a été chauffé lentement au bain d'huile jusqu'à ce que la température eût atteint 160 degrés.

On maintient deux ou trois minutes à cette température et l'on dissout ensuite, après refroidissement, dans l'eau. On obtient une solution colorée qui contient de petites quantités d'acides bruns; une digestion sur le noir animal les élimine et l'on a ainsi une solution presque incolore, presque entièrement composée de glucose inactif réduisant la liqueur de Fehling, mais souillée d'une très-petite quantité de sucre de canne inaltéré qui lui communiquait une légère déviation à droite.

On a cependant cru pouvoir négliger cette légère impureté du produit et l'on a procédé à son hydrogénation dans la conviction que les résultats obtenus n'en seraient pas moins concluants.

([1]) T. II, p. 517.

On a fait des essais infructueux pour obtenir, à l'état de pureté, ce glucose inactif; on a fait varier le temps de la chauffe et les proportions d'eau. En général, quand la quantité d'eau était assez forte et atteignait 10 pour 100 de sucre, la matière était altérée fortement, présentant une coloration brune très-intense, une réaction et une saveur très-acides et laissant déposer d'abondants flocons bruns.

On a constaté que le glucose inactif devient dextrogyre sous l'influence du borax. Le sulfate de soude exerce une action analogue, mais moins intense. Le carbonate de soude fait, au contraire, dévier à gauche.

Exemples. — La dissolution contient : pour 100 sucre réducteur 6,41, sucre de canne, des traces.

	Déviation.
Cette liqueur donne....................	+0,5
Même liqueur saturée de borax...........	+6,3
» de sulfate de soude...	+1,2
» de carbonate de soude.	—2,9

Ici encore nous avons donc un exemple du pouvoir rotatoire indifférent.

	Sucre réducteur p. 100.	Déviation.
La liqueur soumise à l'action de l'amalgame contient............	6,41	+ 0,5
1er novembre, après 24 heures....	4,90	+ 3,7
2 » »	3,88	+ 8,2
3 » »	2,82	+ 9,3
4 » »	2,36	+10,5
7 » »	1,93	+ 5,0

Les déviations observées sont, en partie au moins, dues à l'action, sur le glucose inactif et sur la mannite formée, du sulfate de soude, dont la proportion va en augmentant.

Dans cette opération encore on a obtenu de la mannite

dont la proportion s'est élevée, après purification, à environ 25 pour 100 du glucose employé.

Passons maintenant à l'examen comparatif des mannites obtenues.

Pour étudier leur action sur la lumière polarisée, on a mis à profit l'influence qu'excercent sur elle le borate de soude et la soude caustique. On a, en outre, préparé les dérivés nitrés dont l'action sur la lumière polarisée est connue depuis les recherches de M. Loir [1].

Les résultats trouvés sont exprimés en divisions saccharimétriques; l'appareil employé était le polarimètre de Laurent à lumière monochromatique.

1° On a d'abord cherché la déviation que pourrait donner la mannite seule; la dissolution en contenait 10 pour 100.

	Déviation.
Mannite obtenue du glucose inactif	—0,2
» du sucre interverti	—0,2
» du glucose du sucre interverti	—0,1
» de la lévulose du sucre interverti	—0,1
» du glucose d'inuline	—0,0

On peut donc admettre que ces différentes mannites n'avaient pas d'action sur la lumière polarisée, les nombres observés étant de l'ordre de grandeur des erreurs inévitables.

2° La dissolution contient, pour 100, 10 de mannite et 12,8 de borax supposé anhydre.

	Déviation.
Mannite obtenue du glucose inactif	+23,1
» du sucre interverti	+22,0
» du glucose du sucre interverti	+23,0
» de la lévulose du sucre interverti	+21,6
» du glucose d'inuline	+22,0

(1) Mémoire cité.

Ces chiffres sont assez rapprochés pour qu'on puisse admettre que le borax exerce sur ces différentes mannites une action identique en y développant un pouvoir rotatoire de même sens et de même grandeur.

3° La dissolution contient pour 100, 8 de mannite et 8 de soude caustique hydratée.

		Déviation.
Mannite obtenue	du glucose inactif	—3,7
»	du sucre interverti	—3,5
»	du glucose du sucre interverti	—3,4
»	de la lévulose du sucre interverti	—3,2
»	du glucose d'inuline	—3,2

Ici encore l'action de la soude a été la même sur ces mannites d'origines diverses.

4° Les nitromannites ont été préparées d'après le procédé décrit par Gerhardt [1]. 1 partie de mannite a été broyée avec de l'acide azotique fumant jusqu'à dissolution; on a ensuite ajouté alternativement de l'acide sulfurique et de l'acide azotique fumant jusqu'à ce qu'on eût mis $10\frac{1}{2}$ parties du premier et $4\frac{1}{2}$ parties du second. La masse pâteuse obtenue a été jetée dans l'eau. On a lavé le composé nitré qui s'est déposé, on l'a purifié par cristallisation dans l'alcool. Pour observer l'action sur la lumière polarisée, on a dissous 3 parties de nitromannite sèche dans 100 parties d'alcool absolu.

Voici les résultats des observations exprimés en degrés saccharimétriques :

		Déviation.
Mannite obtenue	du glucose inactif	+12,7
»	du sucre interverti	+12,3
»	du glucose du sucre interverti	+12,3
»	de la lévulose du sucre interverti	+12,5
»	du glucose d'inuline	+12,3

[1] *Chimie organique*, t. II, p. 577.

Les composés nitrés de ces différentes mannites ont donc la même action sur la lumière polarisée.

Il résulte des observations contenues dans ce travail que la mannite, quel que soit le sucre dont elle tire son origine, présente des propriétés optiques absolument identiques. Il n'y a donc pas lieu de penser que ce corps puisse affecter, comme on eût pu s'y attendre, des états moléculaires différents caractérisés par une action sur la lumière polarisée, en rapport avec l'action du sucre générateur.

Ce travail a été fait dans les laboratoires de M. Boussingault et de l'Institut agronomique.

PARADOXE HYDROSTATIQUE DE PASCAL,

NOUVEL APPAREIL DE DÉMONSTRATION;

PAR M. GEORGES SIRE.

Pascal a établi le premier, par le raisonnement et par l'expérience : 1° que la pression exercée par un liquide en équilibre sur le fond horizontal du vase qui le contient est indépendante de la quantité absolue de ce liquide; 2° qu'elle dépend de la grandeur du fond et de la hauteur du niveau; 3° que cette pression est égale au poids de la colonne liquide qui a pour base la surface pressée, et pour hauteur celle du niveau du liquide.

On sait que le principe résumé par les trois propositions ci-dessus est connu sous le nom de *paradoxe hydrostatique de Pascal*. On sait aussi qu'il n'existe que deux appareils employés dans les cours de Physique pour en faire la démonstration expérimentale : l'appareil imaginé par Pascal lui-même, mais modifié par Masson, et celui proposé par de Haldat. Or tous les expérimentateurs qui se sont servis de ces appareils savent combien leur con-

struction et leur manipulation sont loin de présenter la simplicité désirable. En effet, le premier de ces appareils exige l'emploi d'une balance, des tares, des équilibres longs à réaliser; le second nécessite des affleurements réitérés; enfin un des plus sérieux inconvénients qui leur est commun, c'est qu'on est obligé d'opérer successivement avec des vases de forme et de capacité différentes. Il résulte de cette complication une lenteur et une diffusion de la démonstration, peu compatibles avec la simplicité du principe qu'il s'agit de mettre en évidence.

Avec l'appareil dont je vais donner la description, j'ai eu pour but de faire disparaître ces lenteurs d'expérimentation, tout en fournissant une démonstration rigoureuse et complète du paradoxe hydrostatique de Pascal.

Fig. 1.

Cet appareil, représenté dans la figure ci-contre, se compose d'un trépied T surmonté par trois godets *a*, *b*, *c*, reliés entre eux par un tube qui transforme ces trois godets

en un système de vases communiquants. Tout cet ensemble est en fonte. Dans les godets sont mastiqués trois tubes de verre parfaitement cylindriques, de même diamètre intérieur : c'est, du reste, la seule condition essentielle que doive remplir la construction de cet appareil.

Autant que possible, ce diamètre ne doit pas être inférieur à 5 centimètres. De plus, trois autres pièces de verre, ouvertes par les deux bouts A, B, C, sont reliées aux tubes cylindriques, au moyen de trois viroles a', b', c', dans lesquelles elles sont respectivement mastiquées.

Ainsi disposé, l'appareil se compose de trois vases A, B, C, de forme et de capacité très-différentes, communiquant entre eux par leur partie inférieure, à l'aide des trois godets a, b, c. Toutefois, une deuxième communication est possible entre ces trois vases, par des ajutages latéraux, munis de tubes de caoutchouc, que portent les trois viroles a', b', c'. Deux pinces à ressort r, r', qui agissent sur ces tubes de caoutchouc, permettent d'établir ou d'interrompre à volonté cette deuxième Communication. Enfin un robinet d'écoulement R complète cette construction.

Voici la manière d'opérer avec cet appareil :

On verse d'abord du mercure jusqu'à ce que son niveau atteigne le milieu de la hauteur des tubes cylindriques de verre. En vertu d'un principe bien connu, la surface libre du mercure se place dans les trois tubes sur une ligne mm, rigoureusement horizontale. On repère cette ligne à l'aide d'un cathétomètre, ou plus commodément au moyen de deux index ii'. Les surfaces mercurielles constituent alors les fonds des trois vases A, B, C, fonds de même grandeur, d'une extrême mobilité, et conséquemment capables d'accuser par leur dénivellation les plus légères différences de pression qui s'exerceront sur elles.

Les pinces r, r' étant en action, on mesure dans un ustensile de verre un volume d'eau légèrement moindre que la capacité vide du vase C, et c'est ce même volume

d'eau qu'on verse dans chacun des vases A, B, C, où le niveau atteint nécessairement des hauteurs différentes. On observe de suite une dénivellation assez forte dans les trois surfaces mercurielles, ce qui prouve que les pressions qu'elles supportent sont inégales; d'où l'on conclut que la pression exercée par un liquide en équilibre sur le fond horizontal du vase qui le contient est indépendante de la quantité absolue de ce liquide.

La dénivellation due à l'expérience précédente fait en outre reconnaître que la surface mercurielle la plus déprimée est celle qui correspond au niveau de l'eau le plus élevé; ce qui fait ressortir que la pression sur le fond des vases dépend surtout de la hauteur du liquide.

Le reste de l'expérience consiste à verser de l'eau à la même hauteur dans les trois vases A, B, C. Or l'appareil est construit de façon à obtenir ce résultat instantanément et d'une manière rigoureuse. Il suffit pour cela de desserrer les pinces r, r'; car alors les vases A, B, C constituent un deuxième système de vases communiquants, dans lequel le niveau de l'eau se place sur une même ligne horizontale xy, et cela en quelques secondes, après quoi on resserre les pinces r, r', qui rendent indépendant chacun des vases A, B, C. On constate de suite que les surfaces mercurielles dans les trois branches de l'appareil se trouvent rigoureusement sur la ligne mm, parallèle à xy, c'est-à-dire que la pression de l'eau est la même sur ces trois surfaces. Comme le volume de l'eau est très-différent dans les trois vases A, B, C, tandis que sa hauteur H est la même, on a la preuve que la pression exercée par cette eau sur les surfaces mercurielles dépend de la grandeur de ces surfaces et de la hauteur du niveau.

Quant à la mesure de cette pression, elle se déduit directement de celle qui s'exerce sur la surface mercurielle du vase central B, en observant que la forme du volume d'eau renfermé dans ce vase est celle d'un cylindre droit repo-

sant sur l'une de ses bases, cylindre qui a pour mesure le produit de la surface du mercure S par la hauteur H; par suite, la pression exercée est égale au poids de ce cylindre liquide, c'est-à-dire égale à SH*p*, *p* étant le poids spécifique de l'eau.

Cette pression étant la même sur les trois surfaces mercurielles, puisque l'horizontalité de ces surfaces est rigoureuse, si l'on désigne par P, P', P'' les poids réels d'eau contenus respectivement dans les vases A, B, C, on a par l'expérience

$$P > SHp, \quad P' = SHp, \quad P'' < SHp;$$

ce qui fait ressortir l'apparence paradoxale de l'équilibre hydrostatique réalisé dans l'appareil.

MÉTHODE POUR RETIRER LE PLATINE DES CHLOROPLATINATES;

PAR M. E. DUVILLIER.

On peut mettre à profit, pour retirer le platine des chloroplatinates, la propriété connue que présentent les sels de platine, d'être réduits à l'ébullition par les formiates alcalins en présence des alcalis.

Pour le chloroplatinate de potassium, en particulier, les proportions suivantes conduisent à de bons résultats :

100 grammes de chloroplatinate de potassium,
50 grammes de formiate de soude sec,
50 centimètres cubes de soude à 30° B.,
1 litre d'eau environ.

On porte à l'ébullition, dans une fiole chauffée au bain de sable, la solution du formiate de soude, additionnée de la soude caustique, puis on y fait tomber, par petites

portions, le sel de platine. Il se fait immédiatement, à chaque addition de chloroplatinate, une vive effervescence, due à un dégagement d'acide carbonique provenant de la réduction du sel de platine; on attend alors que l'effervescence se soit calmée, avant de faire une nouvelle addition de chloroplatinate, puis on maintient l'ébullition environ un quart d'heure; le platine pulvérulent se rassemble, on décante la liqueur et on lave à plusieurs reprises la poudre métallique, avec de l'eau bouillante acidulée par de l'acide chlorhydrique; l'addition de cet acide a pour but de faire rassembler le platine beaucoup plus rapidement. La poudre de platine ainsi obtenue, sans qu'il soit nécessaire de la sécher, peut immédiatement être transformée en chlorure de platine; il faut même ajouter un peu d'eau à l'eau régale, afin d'éviter une réaction trop vive.

Quant aux liqueurs provenant du dosage de la potasse par le chlorure de platine, formées de chlorure de platine et de chloroplatinate de sodium en solution dans l'alcool et l'éther, on les distille. Pendant cette opération, une partie notable des sels de platine est réduite. On neutralise ensuite la liqueur par de la soude caustique, en ayant soin d'en ajouter un excès; on porte à l'ébullition, et l'on ajoute, par petites portions, du formiate de soude en solution, tant qu'il se produit une effervescence. Il ne reste plus qu'à laver le platine et à le transformer en chlorure, comme précédemment.

Je me suis assuré, en outre, qu'en effectuant ainsi la réduction des sels de platine par les formiates alcalins, il ne restait jamais de platine en dissolution dans les liqueurs.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME X (5e SÉRIE).

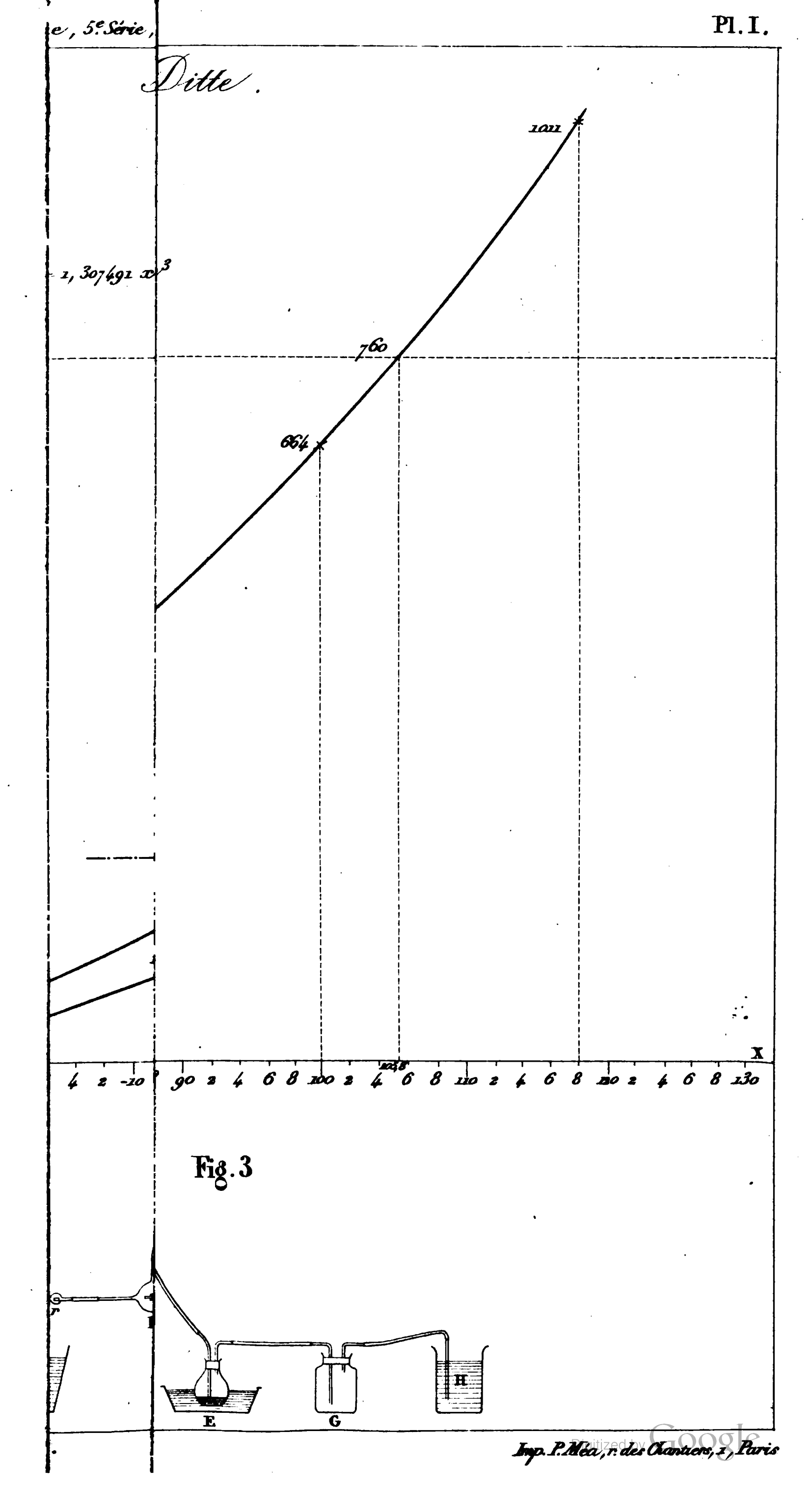
PLANCHES.

ERRATUM.

Page 12, ligne 5, *au lieu de* $a+\frac{b}{\lambda^2}+\frac{c}{\lambda^2}$, *lisez* $a+\frac{b}{\lambda^2}+\frac{c}{\lambda^4}$.

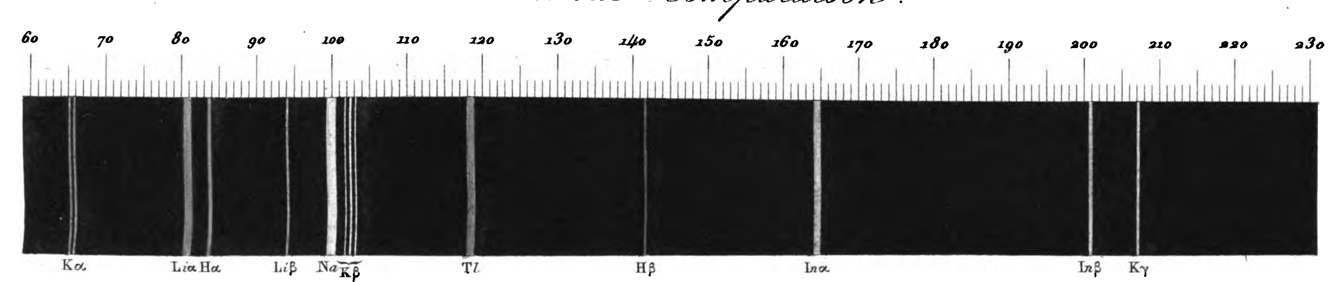
FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME X (5e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

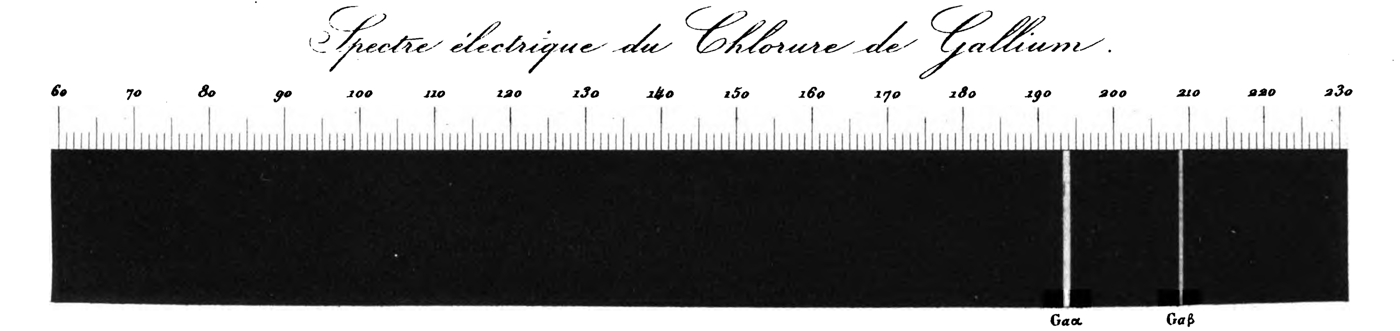


Imp. P. Méa, r. des Chantiers, 1, Paris

Raies de comparaison.



Spectre électrique du Chlorure de Gallium.



Legros, sc. Geny-Gros, Imp.